VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ИНСТИТУТ ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ

КЛАССИКИ НАУКИ

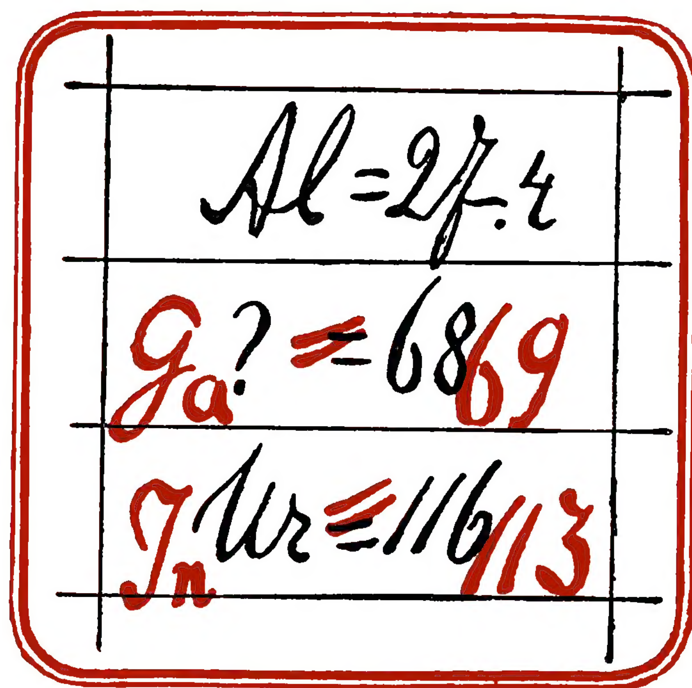


Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

РЕДАКЦИЯ
И КОММЕНТАРИИ
Б. М. КЕДРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия:

академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *Н. Н. Андреев*, академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *О. Ю. Шмидт*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корреспондент АН СССР *Х. С. Коштоянц*, член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, профессор *Д. М. Лебедев*, профессор *Н. А. Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов* (заместитель председателя)


ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ

РЕДАКЦИОННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

{ } — в фигурные скобки (парантезы) заключаются те слова, в частности те заголовки, которые отсутствуют в подлиннике и добавлены редакцией.

< > — в угловые скобки заключены те слова и фразы, которые отсутствовали в первоначальном тексте работы, но в последующих изданиях или при переводе на иностранный язык были добавлены автором.

⊙ ⊙ — означает, что к этому месту текста следует комментарий редакции, помещаемый в настоящем (дополнительном) томе.

[55] — цифры, заключенные в квадратные скобки, указывают страницы того литературного источника, где была опубликована данная работа и по которому она воспроизводится в данной книге.

[17] — цифры, набранные жирным шрифтом и поставленные в квадратные скобки, означают номера выносок в «Основах химии».

ДОБАВЛЕНИЯ

(ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ)



К

{ДОПОЛНЕНИЯ ИЗ РАБОТ, ПОСЛУЖИВШИХ ПОДГОТОВКОЙ К ОТКРЫТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

(1855—1863 гг.)

1 k

ИЗОМОРФИЗМ И ГОМЕОМОРФИЗМ
{реферат диссертации, составленный Д. И. Менделеевым}

I

Закон единства форм Найу; первые исключения из него, теория вовлечения Beudant'а; исследования Fuchs'а

Первые ясные идеи об отношении кристаллической формы к химическому составу находим у Найу[1]. По его теории: molecules elementaires, или атомы тел простых, щелочей и кислот, составляют molecules integrantes, т. е. сложные атомы, образующие одну определенную кристаллическую форму для каждого особого соединения molecules elementaires. Потому, когда остаются те же элементарные частицы, — не изменяются ни интегральные частицы, ни кристаллические формы, и обратно: из равенства кристаллической формы, т. е. интегральных частиц, можно заключать об одинаковости элементарных, а также из различия элементарных частиц следует различие в форме и обратно. Исключение возможно только для тел, являющихся в предельных формах, например в форме куба, октаэдра и др. На основании этого Найу ввел в свою минералогию законы: 1) главная кристаллическая форма не может изменяться без из-

---

[1] C-en Haüy. Traité de Minéralogie, 1801, 45.

менения состава; 2) с каждой переменной в составе изменяется и форма [(1), т. 1, p. 32)].

Найу не признавал других исключений из своих законов, кроме тел, являющихся в предельных формах. Так аррагонит в его системе отнесен к ряду мало исследованных тел [(1), т. IV, p. 333], потому что Найу не верил исследованиям (стр. 70) Klaproth'а[2], Vauquelin'а[3] Thenard'а, показавшим, что состав аррагонита одинаков с составом известкового шпата. Найу вместе с Born'ом и Kyrdan'ом[4] полагал, что в аррагоните содержится какая-нибудь постоянная примесь, и двуформенность углекислой извести называл явлением без причины, что отвергается здравым разумом [(1), т. IV, p. 348]. Через 11 лет[5] Найу признал это единство элементарного состава в аррагоните и известковом шпате, убедясь точными анализами и опытами Biot и Thenard'а[6], но отверг единство атомного строения этих двух минералов (т. е. принял изомерию, а не диморфизм). Тем не менее этим самым Найу признал уже невсеобщность своих законов. Потому при втором издании своей минералогии[7] он должен был изменить как основные законы, так и план системы. Сперва он почитал состав и форму находящимися в постоянной, неизменной связи, теперь он стал выставлять выше всего кристаллическую форму, химический же состав стал признавать как признак, трудно изучаемый и непостоянный. Потому в новой системе Найу соединены многие тела весьма различного элементарного состава, когда им свойственна одинаковая кристаллическая форма [(7), т. 1, p. XIII]. Но при этом Найу прямо отвергал

---

[2] Klaproth. Catalogue méthodique, I, 320.

[3] Vauquelin. Ann. du Muséum d'Histoire naturelle, IV, 405.

[4] Kyrdan. Elements of Mineralogy, I, 88.

[5] Haüy. Sur l'Arragonite, 1812 (Ann. d. Chim. et de Phys. (3) XXIII, 267).

[6] Biot et Thenard. Nouv. Bull. d. Sciences de la Soc. Phylomat., I, 32.

[7] Haüy. Traite de Mineralogie, Sec. edit., 1822.

возможность одинаковой кристаллической формы для тел различного состава [(7), т. I, стр. 37-44]. Для изъяснения же различия в составе одного и того же минерала Найу склонялся [(7), т. I, стр. 44] принять теорию вовлечения, прекрасно и своевременно предложенную Beudant'ом.

Beudant старался своею теориею изъяснить известные тогда случаи единства форм при различии состава, случаи, противоречившие второму закону Найу.

Еще Werner[8] заметил, что апатит и зеленая свинцовая руда, различные по составу, имеют близкую кристаллическую форму. Leblanc в 1787 г.[9] нашел, что различные смеси медного и железного купоросов кристаллизуются в одинаковых формах и что примесь железной окиси вовсе не нарушает формы квасцов[8]. Vauquelin в 1797 г.[8] наблюдал постоянство формы квасцов при изменчивом содержании аммиака. Berthier и Wollaston [10] заметили сходство форм известкового, железного и горького шпатов. Gay Lussac в 1816 г.[8] наблюдал нарастание кристаллов калистых квасцов в растворе аммиачных. Кроме того, были известны многие минералы с постоянными формами и свойствами, но с весьма изменчивым составом, например пироксены, роговые обманки, гранаты.

Эти факты, для объяснения их, вызвали Бёдана к ряду исследований, плодом которых была теория, которую мы назвали *теориею вовлечения.*

1817 г. 17 февраля Beudant прочел первую записку[11] об этом предмете в Парижской Академии наук. Собственно говоря, он принял взгляд Найу, считая одинаковость форм как следствие кристаллизации одного и того же вещества. Но притом он пред-

---

[8] H. Kopp. Geschichte d. Chemie, B. II. — Scheerer, Liebig, Wöhler u, Kopp. Handwörterbuch d. Chem., B. IV, Isomorphismus.

[9] Leblanc. Journ. d. Phys., XXXI, 96.

[10] Berthier et Wollaston. Schweigg. Journ., XXIV, 112.

[11] Beudant. Ann. d. Chim. et d. Phys., IV, 72.

положил, что каждое кристаллизующееся тело в большей или меньшей степени способно, не нарушая своей формы, принять или вовлечь частицы другого тела. Так, железный купорос может при кристаллизации увлечь часть медного купороса, не изменивши своей формы. Этим изъяснялись все исключения из второго закона Найу, известные до тех пор. На основании этого взгляда Найу причиною сходства форм различных пироксенов признал кремнекислую известь, находящуюся во всех сортах [(7), т. 1, стр. 44 etc]. Wollaston[12], вполне согласившись с теориею Beudant'a, привел как сильное доказательство силы вовлечения пример фонтенеблосского песчаника. Впоследствии[13] Beudant для подтверждения своей теории и для уяснения законов образования кристаллов произвел много опытов, и хотя сперва старался своей теорией изъяснить вновь открываемые явления сходства форм при различии состава, однако в своей минералогии вполне признал возможность одинаковых форм без кристаллизации одного и того же тела[14].

Предсмертный опыт Gehlen'a ясно служил к опровержению теории Beudant'a, опровергая одновременно и теорию Найу. Gehlen'у удалось получить азотнокислый натр в форме азотнокислого кали[8]. Fuchs на основании этого и прежде известных явлений признал возможность неизменности формы при замещении одной составной части другим известного рода соединением. Так, в опыте Gehlen'a кали заменяет натр, не изменяя формы[15]. Такие друг друга заменяющие вещества Fuchs назвал наместничествующими (vicarilrende Bestandtheile). Признавая наместничество извести и закиси железа, Fuchs изъяснил состав вновь изученного им Gehlenit'a.

---

[12] Wollaston, Ann. d. Chim. et d. Phys., VII, 393.
[13] Beudant. Ann. d. Chim. et d. Phys., VIII, I.
[14] Beudant. Traité élémantaire de Minéralogie, 1824, p. 246.
[15] Fuchs. Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys., 377.

II

Изоморфизм по исследованиям Mitscherlich'а и его школы

В деле согласования формы и состава Fuchs был предтечей Mitscherlich'а. 9 декабря 1819 г. он прочел в Берлинской Академии наук записку о близости форм фосфорно- и мышьяковокислых солей с одинаковыми основаниями[16] и нескольких сернокислых солей с различными основаниями. Это явление он вскоре обобщил и подтвердил примерами из минерального царства. Такие тела с близкими кристаллическими формами Mitscherlich назвал *изоморфными*, а те составные части, которыми различаются такие тела, — *изоморфами* (Isomorphe). Эти исследования послужили к ограничению второго закона Найу; первый же закон, поколебленный различием формы углекислой извести и азотнокислого натра, по-видимому, окончательно опровергнут открытою Mitscherlich'ом двуформенностью серы[17], в которой нельзя было предполагать ни изомерности, ни какого-либо другого различия в составе, чем Найу [(7), т. 1, стр. 466], вслед за Davy[18], старался объяснить диморфизм.

Исследуя различные изоморфные тела, Mitscherlich вывел законы; 1) закон *близости* форм. Изоморфные тела, принадлежа к одной кристаллической системе и имея близкое отношение осей (обыкновенно и одинаковое листопрохождение и сходные комбинации), более или менее различаются по своей форме. Это различие исчезает для тел правильной системы. Оно изменяется с различием температуры, потому что тогда изменяются углы, и потому может увеличиваться и уменьшаться. 2) Закон *изоморфных смесей.* Изоморфы способны не только образовать тела

---

16 Mitscherlich. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Ann. d. Chim. et d. Phys., 1820, XIV, 172.

17 Mitscherlich. Ann. d. Chim. et d. Phys., 1821, XIX, 350.

18 Davy. Elements de Philos. chim. Traduct., 1813, 627.

с близкими формами (изоморфные), но и во всевозможных отношениях замещать друг друга, почти не изменяя формы; иначе: изоморфные тела во всевозможных смещениях способны образовать кристаллы с осями, близкими к осям обоих изоморфных тел. 3) Закон *одинакового атомного строения.* Изоморфы и изоморфные тела имеют равное число одинаковым образом расположенных атомов, т. е. одинаковое атомное строение. 4) Закон *диморфности.* При одинаковости атомного строения тела являются иногда в различных формах, по причине диморфности. Причиною изоморфности простых тел Mitscherlich считал одинаковую форму их атомов, а причиною изоморфности сложных тел — изоморфность простых. Таким образом, из изоморфности известкового и железного шпатов можно заключить об изоморфности железа и кальция, закиси железа и извести.

Значение этих законов для учения об атомном строении тела и для изъяснения состава минеральных веществ было в самом начале оценено Берцелиусом[19], а впоследствии и приложено им к делу. Первые приложения закона изоморфных смесей были сделаны H. Rose[20] для пироксена, Bonsdorff'ом[21] для амфибола и Wachtmeister'ом[22] для гранатов. Искусственные изоморфные смеси растворимых солей были с большой тщательностью изучены Rammelsberg'ом[23]. Приложение закона одинакового атомного строения нашло себе почетное место при определении эквивалента многих простых тел, например мышьяка, титана, иридия, палладия, берилия[24].

---

19 Berzelius. Pogg. Ann., XII, I. Die Anwendung d. Löthrohrs und Lehrbuch d. Chem., übers. Wöhler, 1836, V, 38.

20 H. Rose. Kongl. Vetensckaps Acad. Handb., 1820; Schweigg. Journ., XXXV, 66; Gilbert. Ann., LXXII, 51.

21 Bonsdorff. Kongl. Vetenskaps Acad. Handb., 1821, Schweigg. Journ., XXXV, 149, Ann. d. Chim. et. d. Phys., XX, I.

22 Trolle — Wachtmeister. Kongl. Vetensckaps Acad. Handb., 1823; Pogg. Ann., II, I.

23 Rammelsberg. Pogg. Ann, 1854, XCI, 321—354.

24 Berzelius. Lehrbuch d. Chem., übers. Wöhler, 1836, V, 84, 113 etc.

Зависимость изоморфности сложных тел от изоморфности элементарных тел подтвердилась впоследствии многими открытиями, например изоморфностью окиси хрома с корундом, окиси олова и титана в форме брукита[25]. Эта же зависимость дала возможность Graham'у составить свою естественную систему простых тел[26].

Изоморфные тела, кроме сходства в форме и составе, отличаются сходством и во многих физических свойствах, что особенно ясно видно при искусственных смесях[23]. Kenngott[27] показал отношение твердости изоморфных тел. Оптические свойства изоморфных тел также во многом сходны. Таким образом, изоморфизм позволяет согласить морфологические, химические и физические признаки, т. е. ведет к естественной системе минералов.

III

Удельные объемы изоморфных тел, по исследованиям Коппа

Kopp и Schröder показали, что изоморфные тела имеют близкие удельные объемы, т. е. что изоморфизм есть следствие близости величины объемов, принадлежащих каждому атому (т. е. атому вместе с его атмосферой). Удельным объемом (spezifisches Volum[28] или Aequivalentvol[29], или Atomvolum[30],

---

[25] Daubrée. Compt. rend., XIX, 227.

[26] Graham—Otto's Lehrbuch d. Chem., I, 1844, 646.

[27] Kenngott. Jahrbuch d. geolog. Reichsanst. 1852, 4, 104. Die Forschritte d. Physik v. Krönig, 1852.

[28] H. Kopp. Pogg. Ann., LVI, 371

[29] H. Schröder. Pogg. Ann., L, 552.

[30] Otto. Graham—Otto's Lehrbuch d. Chem. I Aufl. Kopp в своих первых трудах: Pogg. Ann. 1831, XLVII, 133. —Liebig. u. Wöhler. Ann. XXXII, 207; XXXVI, I, Pogg. Ann. и след. Прежде других это название употребил (Дюма) LII, 243, 262. Dumas. Traite de Chimie appliquee aux arts (26), 545.

или Molecularvolum[31]) называют то отношение объемов, в каком тела взаимно соединяются. Удельный объем равен эквиваленту, деленному на удельный вес, или единице, деленной на Atomzahl (число атомов)[32].

Относительно удельных объемов изоморфных тел Копп вывел следующее:

1) Для изоморфных тел (имеющих близкие формы и сходственное атомное строение) удельные объемы более или менее близки[33], т. е.: а) эквиваленты изоморфных тел относятся между собою (почти) как их удельные веса[33], в) эквиваленты изоморфных тел занимают почти одинаковое пространство[34] и с) число атомов в равном объеме одинаково для тел изоморфных[32]. Впрочем, близость удельных объемов не показывает еще изоморфности.

2) Средняя арифметическая разность (т. е. разность, деленная на полусумму) удельных объемов изоморфных тел тем менее, чем ближе формы изоморфных тел[35]. Например, для шпатов:

Удельный объем для $\dot{Ca}\ddot{C}$ есть 230 и угол ромбоэдра $= 105^\circ 5'$ AV $(H = 1)$ 36,8;

Удельный объем для $\overbrace{1/2\ \dot{Ca}\ 1/2\ Mg}\ddot{C}$ есть 201 и угол ромбоэдра $= 106^\circ 15'$ AV $(H = 1)$ 32,2;

Удельный объем для $\dot{Mn}\ddot{C}$ есть 200 и угол ромбоэдра $= 106^\circ 51'$ AV $(H = 1)$ 32,0;

Удельный объем для $\dot{Fe}\ddot{C}$ есть 189 и угол ромбоэдра $= 107^\circ 0'$ AV $(H = 1)$ 30,2;

Удельный объем для $\dot{Mg}\ddot{C}$ есть 178 и угол ромбоэдра $= 107^\circ 25'$ AV $(H = 1)$ 28,6;

---

31 Berzelius. Jahresbericht, XXII, 5 usw. — Schröder. Die Molecularvolume d. Chem. Verbindungen, 1843, Mannheim.

32 Leop. Gmelin. Handbuch d. Chem. 4 Aufl., 1843, I, 538 usw.

33 Kopp. Pogg. Ann., 1839, XLVII, 133; Lieb. Ann. 1841, XXXVI, I; Pogg. Ann., LII, 262.

34 Graham—Otto's Lehrbuch d. Chem I, 1844, 610.

35 Kopp. Pogg. Ann. LII, 262. — Liebig u. Wöhler. Ann., XXXVI, I.

Удельный объем для $\dot{Zn}\ddot{C}$ есть 176 и угол ромбоэдра = = 107° 40′ AV (H = 1) 28,1,

т. е. чем более угол ромбоэдра, тем менее удельный объем.

3) Потому изоморфизм не есть свойство абсолютное, но лишь относительное, ибо можно различать большую или меньшую близость форм и удельных объемов. С изменением температуры изменяется и форма и удельные объемы, потому, может быть, и существует такая температура, при которой и формы и удельные объемы становятся совершенно одинаковыми.

4) Изоморфизм сложных тел может происходить без изоморфизма составных веществ[36]. Так, рутил ($\ddot{Ti}$) и оловянный камень ($\ddot{Sn}$) вполне изоморфны и имеют близкие удельные объемы: 120 и 135, но олово и титан вовсе не изоморфны, ибо их удельные объемы суть 101 и 57. Разность их так значительна, как не бывает никогда ни у тел диморфных, ни у тел аллотропических, а потому диморфизм не может служить для изъяснения этого явления[37].

5) Kenngott[27] показал, что для изоморфных тел твердость обратно пропорциональна удельным объемам. Так, в ряду шпатов наибольшая твердость принадлежит цинковому, наименьшая — известковому шпату.

IV

Таким образом, **изоморфизм есть близость форм соединений с одинаковым числом и расположением атомов и с близкими удельными объемами.**

Все последующие исследования в области изоморфизма относятся к тому, чтобы определить и изъяснить: 1) степень близости форм, 2) близость форм при различии атомного строения, и 3) неравенство или отдаленность удельных объемов при близости формы.

---

36 Kopp. Pogg. Ann., LIII, 446.

37 Schröder. Pogg. Ann., L, 555.

В таком порядке мы изложим известные нам исследования. Заметим при этом, что мы называем *гомеоморфизмом* (homöomorphismus) 1) сходство, но не близость (как в изоморфизме) форм при сходстве или подобии состава, 2) близость форм при неодинаковости атомного строения (т. е. числа и расположения атомов) и 3) близость или сходство форм при одинаковости атомного строения, но при отдаленности удельных объемов.

V

Различные степени близости форм. Исследования Лорана

Только тела совершенно одного и того же элементарного состава и притом при одинаковых температурах имеют (хоть и не всегда) совершенно *тождественную* кристаллическую форму, при всяком же малейшем изменении состава изменяется и форма. Этот закон Найу подтверждается во всех тщательнейших новых исследованиях. Приведем два примера.

	$\dot{C}a\ddot{C}$	$\dot{M}g\ddot{C}$	$\dot{F}e\ddot{C}$	$\dot{M}n\ddot{C}$	Удельн. вес	Угол ромбоэдра
В горьком шпате[38]	52,71	33,46	11,13	2,84	2,917	106°20′
В другом горьком шпате[39]	52,46	41,16	1,09	5,41	2,890	106°16′
В третьем горьком шпате[40]	54,02	45,26	0,79	—	2,878	106°11′

Кокшаров, исследуя кристаллическую форму апатита[41], показал, что при весьма незначительном изменении в нем коли-

[38] Hirzel. Горький шпат из Trawersella. — Rammelsberg. Handwörterbuch d. Ch. M. Supplem. Bd.

[39] Otto. Горький шпат из Kapnia. Там же.

[40] Hirzel. Горький шпат из Tiez.

[41] Кокшаров. Материалы для минералогии России, ч. 1, стр. 331.

чества хлора некоторые углы изменяются столь ясно, что могут показать количество хлора, а в особенности присутствие или отсутствие его. Если хлора нет, то наклонение конечной плоскости к граням пирамиды равно 139° 42′,[42] если хлор содержится, то оно равно 139° 47′[43] и 139° 54′[44] в исследованных кристаллах, допускавших точные измерения по совершенству площадей.

Изоморфные тела всегда имеют некоторую разность в формах, хотя они и близки, т. е.: 1) принадлежат к одной и той же кристаллической системе и 2) имеют близкое отношение величины осей.

Так, для железного блеска a : b : b : b = 1,36558 : 1 : 1 : 1, а для корунда [(41), т. 1, стр. 2 и 26] — a : b : b : b = 1,36289 : 1 : 1 : 1.

Laurent показал, что многие тела имеют близкое отношение осей, сходное атомное строение и близкие удельные объемы, но относятся к различным кристаллическим системам. Он назвал их *параморфными*. Первые замечания Laurent'а об этом предмете относятся к последней половине прошлого десятилетия[45], но полнейшее изложение его взгляда находится в его после смерти изданном труде «Метод химии»[46].

Основания, послужившие Лорану поводом для вывода понятия о параморфизме, и примеры его суть:

1) Если ромбоэдр в 105° считают изоморфным ромбоэдру в 107° или 108°, когда в таких формах являются тела сходного состава, то почему же при подобном же сходстве состава не считают ромбоэдр в 92° или 91° изоморфным кубу, т. е. ромбоэдру в 90°?

---

[42] Кокшаров. Фторапатит из Еренфридерсдорфа и из изумрудных копей около Екатеринбурга. Там же, стр. 326.

[43] Кокшаров. Апатит из Юмилла в Испании. Там же, стр. 326.

[44] Кокшаров. Апатит из Ахматовской копи и из окрестностей Лахурского озера. Там же, стр. 326.

[45] Laurent. Compt. rend. d. trav. d. Chim. par Gerhardt et Laurent, I, 1849, 33; Compt. rend. d. l'Acad. d. Science. XXIII, 267; XXVI, 632; XXVII, 134. Berzelius. Jahresber. XXVI, 53, 1849, 17.

[46] Auguste Laurent. Methode d. Chimie, 1854.

2) Baudrimont, Breithaupt и Zippe показали, что угол известкового шпата подвержен изменениям в несколько секунд, а Nickles[47] доказал, что угол ромбической призмы bimalate d'ammoniaque (кислого яблочнокислого аммиака) изменяется от 70°55′ до 73°. Если возможно такое изменение для тел совершенно одного и того же состава, то почему же для изоморфных тел не предположить еще большей изменчивости формы, с сохранением прежнего кристаллического типа при изменении системы?

3) Различные мезотипы, имея очень сходный состав, относятся к различным кристаллическим системам, но имеют очень близкие углы, из чего можно судить об одинаковости их кристаллического типа. Mesolit принадлежит к квадратной системе, т. е. угол его призмы = 90°; Natrolith — к ромбической системе и угол призмы = 91° 41′; Scolezit (по Rose) к моноклиноэдрической и угол призмы = 91° 35′ (а C, т. е. наклонение осей, = 90° 54′). Сверх того, Laurent измерил в ромбическом мезотипе из Auvergne угол призмы 90° 45′, а у другого оттуда же 92° 45′ и из Feroe 90° 0′.

4) Калистая, или обыкновенная селитра кристаллизуется ромбическими призмами в 119°, натристая селитра ромбоэдрами и призмами в 120°. Комбинация призмы первой соли с микропинакоидом $\infty P \infty \breve{P} \infty$ весьма близка к призме второй. По опытам Beudant'a смешанный раствор обеих солей при известных условиях выделяет калистую селитру в призмах от 119° до 120°.

5) $\dot{Ni}\ddot{S}+7\dot{H}$ кристаллизуется обыкновенно ромбическими призмами, угол которых близок к 90°, и тогда изоморфен $\dot{Mg}\ddot{S}+7\dot{H}$ (90° 38′) и $\dot{Zn}\ddot{S}+7\dot{H}$ (90° 42′). Все эти соли оптически двуосны: Nickles получил $\dot{Ni}\ddot{S}+7\dot{H}$ оптически одноосными квадратными призмами.

6) Pasteur[48] нашел, что виннокаменнокислые соли дают друг с другом изоморфные смеси, хотя относятся к квадратной, ром-

---

47 Nickles. Ann. d. Chim. et d. Phys., XXII, 28, 31, 37; XXIII, 104; Compt rend. d. l'Acad., XXVII, 270.

48 Pasteur. Compt. rend. d. l'Acad., XXXVI, 535, XXVII, 367; Ann. d. Chim. et Phys., XXIV, 442.

бической и моноклиноэдрической системам. Формы моноклиноэдрических солей, впрочем, очень близки к ромбическим и квадратным, разность углов соответствующих форм обыкновенно не превышает 2—3°.

7) Naphthosequadrichlorür $C^{20}H^{7}Cl+Cl^{4}$ (по Laurent'у le bichlorure de naphtaline chlorée $C^{10}H^{7}Cl+Cl^{4}$) из спиртового раствора выделяется моноклиноэдрическими призмами, а из эфирного раствора ромбическими, основание которых равно основанию моноклиноэдрических. Naphtaline quadrichlorüre $C^{20}H^{8}+Cl^{4}$ (le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^{8}+Cl^{4}$ Laurent'a) во всех свойствах сходен с предыдущим, и его форма очень близка к моноклиноэдрической форме предшествовавшего соединения, хотя и относится к триклиноэдрической системе.

8) $\dot{Ca}\dddot{W}$ и $\dot{Pb}\dddot{W}$ принадлежат к квадратной системе, а вольфрам $\dot{R}\dddot{W}$ к моноклиноэдрической, но углы соответствующих форм довольно близки.

9) Гаусманит $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ квадратной и магнитный железняк $\dot{Fe}\dddot{\bar{Fe}}$ правильной системы находятся в таком же отношении.

10) Heusser[49] получил лимоннокислый аммиак $\dot{Am}^{2}\bar{\bar{Ci}}'$ из кислого раствора ромбическими, из среднего — моноклиноэдрическими призмами, с одинаковым почти отношением осей.

11) Laurent[50] заметил, что обе формы диморфных тел имеют некоторое сходство. Призмы известкового и других углекислых шпатов равны 120°, а $\dot{Ba}\ddot{C}$ — 118° 57′, $\dot{Sr}\ddot{C}$ — 118° 30′, $\dot{Pb}\ddot{C}$ — 117° 0′ и $\dot{Ca}\ddot{C}$ — 116° 16′.

12) Pasteur нашел[51], что кристаллы серы, выделяющейся из весьма слабого холодного раствора сернистого углерода, содержат единовременно комбинацию ромбических и моноклиноэдрических форм серы, обыкновенно являющихся отдельно.

13) В 1848 г. Pasteur изложил теорию сходства обеих форм

---

49 Heusser. Pogg. Ann., 1853, LXXXVIII, 121.

50 Laurent. Compt. rend. d. l'Acad., XXVI, 632.

51 Pasteur. Note dur la cristallisation du soufre; Compt. rend., XXVI, 48; Ann. d. Chim. et Phys., XXIV, 459; Pogg. Ann., LXXIV, 94.

диморфных тел[52]. Примеры тому мы видели уже под №№ 4, 7, 5, 10, 11 и 12.

Для ромбической серы — угол призмы 101° 58′, другие углы — 128° 0′ и 134° 56′.

Для моноклиноэдрической серы угол призмы 90° 32′, соответствующие — 127° 58′ и 135° 9′.

Для известкового шпата угол призмы 120°, ромбоэдр 108° 5′.

Для аррагонита угол призмы 116° 16′, ромбоэдр 105° 4′, по вычислению Pasteur'a.

Железный блеск имеет ромбоэдр в 86°.

Искусственно $\ddot{\text{F}}\text{e}$ правильной системы — 90°, т. е. куб. ЄuS вычисленный угол ромбоэдра 92° 50′ в медном блеске. ЄuS правильной системы угол куба 90° — искусственно.

Таким образом, диморфные тела имеют тождественный состав, сходные свойства, близкие удельные объемы и сходные (параморфные) формы. Иногда, при неизменности состава, форма изменяется еще менее, чем при диморфизме (№ 2). *Иконоидеморфизмом* Laurent назвал явление правых и левых гемиэдрических форм на формах одного и того же тела. При этом, столь незначительном изменении форм уже изменяются некоторые свойства, особенно оптические, например у кварца с тригональным трапецоэдром $r\frac{m\text{Pn}}{2}$ и $C\frac{m\text{Pn}}{2}$, у acide dextroracemique (Weinsteinsäure) и acide lévoracemique (Traubensäure)[53]. Чрез это оправдывается взгляд Graham'a[54], что всякое изменение формы, даже малейшее, существует не иначе, как с изменением в свойствах, даже подтверждается до некоторой степени закон Найу о постоянстве форм при неизменности состава. Последнее тем более подтверждается, что Laurent[55] показал сходство форм некоторых изо-

52 Pasteur. Rechrches sur le dimorphisme, 20 Mars 1848; Compt. rend., XXVI, 353; Ann. d. Chim. et Phys., XXIII, 204, 267.

53 Pasteur. Ann. d. Chim. et Phys., (3), XXIV, 442.

54 Graham. Pogg. Ann. XLVIII, 344.

55 Laurent. Compt. rend. d. l'Acad. XXIII, 1846, 811.

мерных тел (например, металептических продуктов нафталина и цинхонина), что и назвал он Isoméromorphisme.

Заметим здесь, что Laurent назвал диморфизм или параморфизм тел тождественного состава изодиморфизмом, а Delafosse[56] назвал параморфизм plésiomorphisme'ом, но оба названия как излишние не утвердились в науке.

Параморфизм как особенный вид гомеоморфизма есть подобие или сходство разносистемных форм тел, имеющих одинаковое число и расположение атомов и обыкновенно близкие удельные объемы.

Laurent[57] заметил, что часто при значительном различии форм, но при некотором сходстве состава один или несколько углов остаются постоянными, что и названо Laurent'ом *гемиморфизмом*. Например:

1) Bichlorure de naphtaline $C^{20}H^8Cl^4$ и bichlorure de naphtaline bromochloré $C^{20}H^5Br^2$, Cl^4 имеют довольно далекие формы, но угол призмы первого равен 109°, а второго 110°.

2) Nickles полагает, что все соли одного и того же органического основания гемиморфны[58]. Например, соли гликоколя не изоморфны, ибо отношение осей:

	a *b* *c*
	$\infty P : \infty P \infty = 132°$.
Сернокислый гликоколь	0,4244 : 0,3707 : 1, но
	$\infty P : \infty P \infty = 125°10'$;
Азотнокислый гликоколь	3.4122 : 2,9687 : 1, но
	$\infty P : \infty P \infty = 126°15'$;
Щавелевокислый гликоколь . . .	3,0715 : 2.792 : 1, но
	$\infty P : \infty P \infty = 132°$;
Хлористоводородный гликоколь .	1,7929 : 1, 557 : 1, но

3) Щавелевокислый метильамин имеет угол призмы 131°20',

[56] Delafosse. Compt. rend. d. l'Acad. XXXII, 535.

[57] Laurent. Compt. rend. d. l'Acad., XXVII, 134.

[58] Nickles. Compt. rend. d. trav. d. Chim. par Gerhardt et Laurent, 1849, 256. — Gerhardt. Traité de Chimie organique, I, 219.

а хлористоводородный метильамин $132^{\circ}0'$, между тем формы их очень различны.

4) Nickles думает также[59], что и все соли гомологических (жирных) кислот гемиморфны даже при различном содержании кристаллизационной воды.

5) Водный паратунгстеновый натр и водная двойная соль натра и кали по Laurent'у также гемиморфны[60].

6) Laurent считает все металептические продукты нафталина гемиморфными.

Таким образом, при сравнении двух тел по различию {и по} близости форм можно различить тела:

1) Абсолютно тождественные 2) Иконоидеморфные 3) С близкими формами (при изоморфизме)	*Три односистемные*	Два с совершенно тождественным отношением осей
4) Со сходными формами (при параморфизме) 5) Гемиморфные 6) Абсолютно разные	*Три разносистемные* или односистемные, но с далекими формами	Два с отношением осей близким Два с различным отношением осей

VI

Близость форм при различии атомного строения. Факты

1. Очень близкие формы гексогональной системы: Schwefelnickel NiS или Ni^2S^2, Kupfernickel Ni^2As и Antimonnickel Ni^2Sb[61].

---

[59] Nicklés et Marignac. Archiv. d. scienc. phys. et natur. Geneve, XII, 236.

[60] Laurent. Ann. d. Chim. et Phys., (3), XXI, 61.

[61] Graham-Otto. Lehrbuch d. Chem., 1844, 1, 619.

2. Правильной системы: серный колчедан FeS^2, Speisekobalt $CoAs$, Kobaltglanz $CoAs + CoS^2$, Nickelglanz $NiAs + NiS^2$ и Nickelantimonglanz $NiSb + NiS^2$. Показывают изоморфность RS^2 с RAs и RSb[62].

3. Ромбической системы: Speerkies или Markasit FeS^2 $a : b : c = 1 : 0{,}75 : 1{,}18$ и Arsenkies $FeS^2 + FeAs$ $a : b : c = 1 : 0{,}68 : 1{,}19$.

4. Ромбической системы совершенно почти одинаковых измерений: Kupferglanz Cu^2S и Silberkupferglanz $Cu^2S + AgS$.

5. ⊙/⊙ Правильной системы: искусственная Cu^2S[63] и Silberglanz AgS.

6. Ромбической системы близкими формами Ueberchlorsäures Kali $\dot{K}\dddot{\ddot{Cl}}$ и Uebermangansaures Kali $\dot{K}\dddot{\ddot{\overline{Mn}}}$[64].

7. Ромбической системы: селитра $\dot{K}\dddot{\ddot{N}}$ $\infty P = 119^\circ$, $\breve{P}\infty = 110^\circ$ и аррагонит $\dot{Ca}\ddot{C}$ $\infty P = 116^\circ 16'$, $\breve{P}\infty = 108^\circ 27'$[65].

8. Ромбоэдрической системы: кубическая селитра $\dot{Na}\dddot{\ddot{N}} - R = 106^\circ 30'$, калистая селитра $\dot{K}\dddot{\ddot{N}} - R = 106^\circ 36'$[66] и известковый шпат $\dot{Ca}\ddot{C} - R = 105^\circ 5'$.

9. Ромбической системы: $\dot{Ba}\dddot{\ddot{\overline{Mn}}}$, $\dot{Na}\dddot{S}$ и $\dot{Ag}\dddot{S}$[64], $NaMnO^4$ и Na^2SO^4.

10. $\dot{K}$ и $\dot{Am}$ ($-NH^4O$) изоморфны, что видно из изоморфизма их серно-, хромово- и азотнокислых солей, а также из взаимного замещения в квасцах и других двойных солях.

11. Хлор изоморфен синероду (Cyan), т. е. Cl и C^2N, что видно из гомеоморфизма $HgCl$ и $HgCy$, KCl и KCy (стр. 83).

12. Хинин $\overset{+}{Ch} = C^{20}H^{12}NO^2$ изоморфен кали $\dot{K}$, что видно из гомеоморфности калистых $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$ и хинных $\overset{+}{Ch}\dddot{S} + \ddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$ квасцов[67].

---

62 Rammelsberg. Lehrbuch d. Stöchiometrie, c. 241 u. sw.

63 G. Rose, Mitscherlich[61].

64 Mitscherlich. Ann. d. Chim. et Phys., XXIV.

65 Schaffgotsch. Pogg. Ann., XLVIII, 353.

66 Frankenheim. Pogg. Ann., XL, 447.

67 Will[8].

13. Эквивалент водорода изоморфен эквиваленту NO^4, что видно из гомеоморфности Nitrophenesäure $C^{12}H^3O + \dot{H}$ и Nitrophenissäure $C^{12}H^2O + HO$ [68].
$2NO^4$
$3NO^4$

14. Моноклиноэдрической системы близких измерений: essigsäures Kupferoxyd CuO, $C^4H^4O^4$ и butterrsaures Kupferoxyd CuO, $C^8H^8O^4$ [69].

15. Nicklés et Marignac [70] полагают, что все соли жирных кислот (acides homologues par Laurent $C^{2n}H^{2n}O^4$) гомеоморфны или содержат одинаковое количество кристаллизационной воды.

16. Oxalsaures Aethylamin $C^4H^5NH^2$, C^2O^3 и oxalsaures Methylamin $C^2H^3NH^2$, C^2O^3 имеют близкие формы [71].

17. Ромбоэдрической системы весьма близких форм: корунд $\ddot{\bar{A}}l$ ($R = 86°4'$), Ilmenit $\dot{F}e\ddot{T}i$, Titaneisen $n\ddot{\bar{T}}i + m\ddot{\bar{F}}e$ (R от $85°40'$ до $86°10'$).

18. Моноклиноэдрической системы близких форм: [72] Kobaltblüthe $\dot{C}o^3\overset{\therefore}{\bar{A}}s + 6\dot{H}$ [73], $P = 118°23'$ и Vivianit $P = 119°4'$. Состав последнего в чистом состоянии есть $\dot{F}e^3\overset{\therefore}{P} + 8\dot{H}$ [74], иногда же в соединении с $\ddot{\bar{F}}e^3\overset{\therefore}{P}^2 + 8\dot{H}$ [75] или $2(\ddot{\bar{F}}e^3\overset{\therefore}{P}^2 + 13\dot{H})$ [76].

19. Моноклиноэдрической системы с одинаковым листопрохождением и близкими формами: [77] Spodumen (Triphan) $\dot{L}i^3\dddot{S}i^2 + 4\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i^2$ ($\infty P = 87°$) и пироксен R^3Si^2 [78] ($\infty P = 87°6'$).

---

68 Laurent [46].

69 Lier. Erdmann, Journ. f. pract. Chem., XLVI, 118.

70 Nickles et Marignac. Arch. d. Sc. phys. et natur. Genève, XII, 236.

71 Nickles [8].

72 G. Rose. Elemente der Kristallographie, 169.

73 Buchholz, Berzelius, Kersten.

74 Kobell.

75 Rammelsberg. Vivianit v. Bodenmais und New-Jersey.

76 H. Struve. Vivianit v. Kertsch. Bull. phys.-mat. Acad. Petersb., 1855, XIX, 168.

77 Naumann. Elemente der Minéralogie.

78 Dana, Silliman, Amer. Journ. (2), XV, 278.

20. Гексагональной системы: Eudilyt $\dot{\bar{R}}^3\ddot{Si}^2 + \ddot{\bar{Zr}}\ddot{Si}^2$ — $P : OP = 148°38'$, $2P : OP = 129°21'$, Beryll $(\dddot{\bar{Be}} + \dddot{Al})\ \ddot{Si}^2$ — $P : OP = 150°3'$, $2P : OP = 130°57'$ и Dioptas $\dot{Cu}^3\ddot{Si}^2 + 3\dot{H}$ — $P : OP = 148°38'$, $2P : OP = 129°21'$[79].

21. Ромбоэдрической системы: Willemit $\dot{Zn}^3\ddot{Si}$ — $R = 115°$ и Phenolit $\dddot{\bar{Be}}\ddot{Si}$ — $R = 116°40'$[79].

22. Leucit $\dot{K}^3\ddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\ddot{Si}^2$ имеет одинаковую форму с Analcim'ом $\dot{Na}^3\ddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\ddot{Si}^2 + 6\dot{H}$, хотя и отличается по содержанию воды.

23. Квасцы, кроме обыкновенного состава $\dot{R}\dddot{S} + \bar{R}\dddot{S} + 24\dot{H}$, являются в той же форме и при составе $3\dot{R}\dddot{S} + 2\bar{R}\dddot{S}^3 + 12\dot{H}$[80], $\dot{Fe}\dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S} + 27\dot{H}$[81], $2\dot{Na}\dddot{S} + 3\dddot{Al}\dddot{S}^2 + 10\dot{H}$[82] и $\dot{Mg}\dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 22\dot{H}$[83].

24. Моноклиноэдрической системы: Epidot $\dot{R}^3\ddot{Si} + 2\bar{R}\ddot{Si}$ — $OP : P\infty = 116°12'$ $\infty P \infty : P \infty = 129°22'$ и Orthit $\dot{R}^3\ddot{Si} + \bar{R}\ddot{Si}$ — $OP : P\infty = 116°$, $\infty P \infty : P \infty = 130°48'$[84].

25. Квадратной системы $a : b = 1 : 0{,}4393$, Skapolit $\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 2\dddot{Al}\ddot{Si}$, Meyonit $\dot{Ca}^3\ddot{Si} + 2\dddot{Al}\ddot{Si}$ и Wernetit $\dot{Ca}^3\ddot{Si} + 3\dddot{Al}\ddot{Si}$[85].

26. Ромбической системы $a : b : c = 1 : 0{,}4734 : 0{,}6856$, $\infty P = 129°20'$ — различные сорта ставролита: $\bar{R}^2\ddot{Si}$, $\bar{R}^3\ddot{Si}^2$ и $\bar{R}^5\ddot{Si}^4$[86].

27. Ромбоэдрической системы $a : b = 1 : 0{,}4476$, $R : R = 133°8'$ — различные виды турмалина: $\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 3\bar{R}\ddot{Si}$, $\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 4\bar{R}\ddot{Si}$, $\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 6\bar{R}\ddot{Si}$, $\dot{R}\ddot{Si} + 3\bar{R}\ddot{Si}$ и $RSi + 4RSi$[86].

---

79 Dana. Sillim. Amer. Journ.

80 Scacchi нашел квасцы в Solfatara в Puzzoli; анализ Dufrenois; Rammelsb. Handwörterb.

81 Silliman. Квасцы из окрестностей озера Urmia в Персии. — Dana. Mineralogy, 226.

82 Thomson. Квасцы из Южного Перу. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XXXI, 498; Rammelsb. Handwörterb.

83 Hayes. Квасцы из Jquique в Южной Америке. Berzelius Jahresbericht, XXV, 394.

84 Kokscharow. Verhandl. d. Kaiserl. Mineral. Gesellsch., St. Petersb., 1847.

85 Rammelsberg. II Supplement zum Handw ört. d. Chem., Theil d. Mineral., 135. — Hermann. Bull. de la Societe natural. d. Moscou, 1852, I,

86 Rammelsberg. Lehrbuch d. Krystallkunde. Berlin, 1852.

28. Ромбическими призмами 91°30′ различные андалузиты: $\ddot{\ddot{A}}l^4\ddot{\ddot{S}}i^3$, $\ddot{\ddot{R}}''\ddot{\ddot{S}}i^7$, $\ddot{\ddot{R}}^3\ddot{\ddot{S}}i^2$ и[86] $\ddot{\ddot{R}}^{17}\ddot{\ddot{S}}i^{13}$.

29. Моноклиноэдрической системы с близкими формами: Gadolinit[87]. $\dot{R}^3\ddot{S}i^2$, Datolit $3\dot{C}a\ddot{S}i + \ddot{B} + \dot{H}^3\ddot{S}i$, Sphen $\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{T}i^3$ и Euclas $\ddot{\ddot{R}}^4\ddot{S}i^3$.

30. Ромбическими призмами в 120° (Breithaupt'у 119°10′) в комбинации с OP, $\infty \bar{P} \infty$ и $\infty \breve{P} \infty$: Cordierit $\dot{R}^3\ddot{S}i^2 + 3\ddot{\ddot{A}}l\ddot{S}i$ и Aspasiolith, находящийся в Норвегии близ Kragero и содержащий по анализу Scheerer'a[88]; $\ddot{\ddot{A}}l$ 32, 38%, $\dot{M}g$ 8,01%, $\dot{F}e$ 3,34% и $\dot{H}$ 6,73%, что ближе всего к формуле $3\dot{R}\ddot{S}i + 4\ddot{\ddot{A}}l\ddot{S}i + 5\dot{H}$.

31. Ромбическими призмами = 130°2′ в комбинации с $\infty \bar{P} \infty$ и $\infty \breve{P} \infty$: Olivin (Chrisolit. Peridot) $\dot{R}^3\ddot{S}i$[89] и серпентин из Snarum[90], Monzoniberge (в Тироле), Jefferson — James und Lawrence — County[91] и с Урала[92]. Состав серпентина[93] ближе всего подходит к $2\dot{M}g^3\ddot{S}i^2 + 3\dot{M}g\dot{H}^2$, но иногда в серпентине от 4 до 21% воды.

32. В составе пироксенов $\dot{R}^3\ddot{S}i^2$ замечается изменчивое содержание воды и глинозема без изменения формы.

33. То же самое должно заметить и об амфиболах $\dot{R}^4\ddot{S}i^3$.

34. Многие минералы, сохраняя форму, значительно изменяются в составе, который в таком случае трудно подходит под общепринятые химические формулы: например, сорты слюды, талька, антофиллита, жировика, пенки, шиллершпата, хлорита, пираргиллита и эсмаркита и др.

---

[87] Dana. Sillim. Amer. Journ. (2), XVI, 96; XVII, 215.

[88] Scheerer. Öfversight of K. Veten. Akad. Förhandl., III, 26; Pogg. Ann., 1846, XLVIII, 319.

[89] Berzelius. Klaproth, Stromeyer u. Walmstedt.

[90] Quenstedt. Pogg. Ann., XXXVI, 370.

[91] Dana. Mineralogy, 309.

[92] Hermann. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XLVI, 222.

[93] Rammelsberg. III Supplem. zum Handwört. d. Chem. Theil d. Mineral., 110.

35. Квадратной системы близких измерений: анатаз $\ddot{Ti}$, гаусманит $\dot{Mn}\dddot{\bar{M}n}$ и каломель $HgCl$[79].

36. Квадратной системы близких форм: браунит $\dddot{\bar{M}n}$ и медный колчедан $\bar{C}uS + \bar{F}eS^3$[94].

37. Моноклиноэдрической системы: авгит, или пироксен, $\dot{R}^2\dddot{Si}^3$, $C = 74°$, $a : b : c = 1{,}095 : 1 : 0{,}591$; ∞P 87°6′, $P = 120°29'$ и Borax $Na\dddot{B}^2 + 10\dot{H}$, $C = 731/2°$, $a : b : c = 1{,}100 : 1 : 0{,}563$; $\infty P = 87°$; $P = 120°$[79].

38. Правильной системы $\dot{P}b\dddot{\ddot{N}}$ и $\dot{P}bN + \dot{H}$[95].

39. Zweifach schwefelsaures Kali $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ = в ромбической форме гомеоморфно природной ромбической сере S, а в моноклиноэдрической — искусственной моноклиноэдрической сере и полевому шпату $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^3$.

40. Ромбической системы — сурьмяной блеск SbS^3, $\infty P = 90°45'$ и $\dot{M}g\dddot{S} + 7\dot{H}$, $\infty P = 90°38'$[79].

41. Laurent[96] считает, что все тела по формулам: $\bar{R}$, $\dot{R}$, $\dddot{\bar{R}}$, $\dot{R}\bar{R}$, $\bar{R}S$, RS, $\bar{R}S^3$ и $RS + \bar{R}S$ — параморфны, т. е. имеют сходственные формы. Одни принадлежат к правильной системе: $\dot{M}g$, $\dot{N}i$, $\bar{C}u$, $\dot{M}g\ddot{\bar{A}l}$, $\dot{Z}n\ddot{\bar{A}l}$, $\dot{F}e\bar{F}e$, $\dot{R}\bar{R}^2$ (франклинит), $\dot{R}\bar{R}$ (хромистое железо), $\dot{\bar{C}}u$, MnS, PbS, ZnS, AgS, $\bar{C}uS$, $CoS + CoS^2$, $\bar{C}uS + 2FeS$ (кубан); $\bar{C}uS + 2PbS$; другие к квадратной: $\dddot{\bar{M}n}$, $\dot{M}n\dddot{\bar{M}n}$, ромбической $\dddot{\bar{A}l}\dot{H}$, $\dot{B}e\dddot{\bar{A}l}$, $\bar{F}e\dot{H}$, $\dddot{\bar{M}n}\dot{H}$, $\bar{C}uS$, $\bar{B}iS^3$, $\bar{C}uS + AgS$ и ромбоэдрической $\dddot{\bar{A}l}$, $\bar{F}e$, $\dot{\bar{C}}r$, $x\bar{T}i + y\bar{F}e$, NiS, $\dot{P}b$, $\dot{C}a$, $\dot{H}$, $\dot{M}g\dot{H}$, CuS и CdS. (Цитаты из этой главы мы будем изображать [VI, №).

VII

Близость форм при различии атомного строения. Теории последователей Mitscherlich'а

Придерживаясь Mitscherlich'ова закона об одинаковости атомного строения при близости форм, Berzelius[97] и многие другие

[94] Kobell.

[95] Nickles. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XLV, 374.

[96] Laurent. Compt. rend. d. l'Acad., XXVII, 134[46].

[97] Berzelius. Lehrbuch d. Chem.

предлагали делить пополам паи некоторых простых тел, дабы изъяснить гомеоморфизм многих тел [VI, №№ 1, 23, 4, 5 и 6] одинаковостью атомного строения. Действительно стоит разделить эквивалент сюрьмы и мышьяка пополам, чтоб изъяснить одинаковостью атомного строения все случаи гомеоморфизма, где 2S замещают Sb и As, как, например, в NiS и Ni^2As и др. [VI, №№ 1, 2 и 3]. Точно таким же образом, разделивши эквивалент серебра пополам, изъясним VI, №№ 4 и 5, а разделивши Cl пополам — VI, № 6. Итак, должно разделить пополам эквиваленты As, Sb, Ag и Cl. Этого деления требует не один закон одинаковости атомного строения, но также и сравнение удельной теплоемкости эквивалента этих тел с удельною теплоемкостью других простых тел, а для серы и мышьяка и удельные объемы их паров [(61), 1—484, 489, 513]. При делении эквивалентов As, Ag и Cl должно разделить также и эквиваленты J, Br, F, H, K, Na, Am, N пополам, ибо первые три элемента во многих соединениях изоморфны последним, но тогда нарушится выигрыш в соглашении удельной теплоемкости и удельного объема паров, а потому подобное деление, принося только частную выгоду, не могло вполне утвердиться в науке.

Для изъяснения гомеоморфизма $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ и $\dot{C}a\ddot{C}$ [VI, №№ 7, 8] G. Schaffgotsch[98] принимает теорию (Wasserstoffsäure) водородных кислот и делит пополам эквиваленты K, Na, Ag и N, ибо тогда гомеоморфизм обоих соединений изъясняется как изоморфизм: KNO^3 (KO, NO^2, K^2O, $N^2O^5 = 2KNO^3$) и $CaCO^3$.

С другой стороны, Clarke[99], принимая также теорию водородных кислот, предлагает не разделить, а удвоить эквиваленты Na и Ag (а потому и K и Am), дабы изъяснить гомеоморфизм $\dot{N}a\ddot{S}$ и $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Mn}$ [VI, № 9], потому что тогда состав названных солей будет сходственный Na, S^2O^8 и Ba, Mn^2O^8.

---

98 Graf Franz Schaffgotsch. Pogg. Ann., 1839, XXVIII, 335.

99 Clarke в диссертации On a difficulty in isomorphism etc.

Эти три попытки показывают стремление согласить состав гомеоморфных тел с законами Mitscherlich'a, но они, с одной стороны, явно противоречат друг другу (теории Schaffgotsch'a и Clarke), с другой стороны, влекут изменение величины эквивалента многих других простых тел и тем уничтожают предполагаемую выгоду.

Для изъяснения изоморфизма K и NH^4 [VI, № 10], Cl и C^2N [VI, № 11], $\dot{K}$ и $\overset{+}{Ch}$ [VI, № 12], H и NO^4 [VI, № 13] и других последователи Mitscherlich'a признают теорию сложных радикалов, способных заменять простые тела.

Гомеоморфизм многих минералов, например Cordierit'a и Aspasidolith'a [VI, № 30], серпентина и оливина [VI, № 31][100], и различие в составе одного и того же минерала [VI, №№ 17, 18, 26, 28, 33, 34] старались объяснить сомнением в точности анализов, происшедшими в природе изменениями состава (псейдоморфизмом) и механическими примесями.

Наконец, многие случаи гомеоморфизма считались делом непонятной случайности [VI, №№ 36, 39] или их оставляли без внимания как случаи, ожидающие новых обобщений и теорий.

VIII

Близость форм при различии атомного строения. Полимерный изоморфизм Scheerer'a и гетеромерный Hermann'a

Наблюдая гомеоморфизм, Scheerer пришел к заключению, что не только один атом (эквивалент) какого-либо тела может заменить атом другого тела, не изменяя формы, но вообще *m* атомов могут заменить *n* атомов того же или другого тела, не изме-

---

[100] Naumann. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XXXIX, 196^5. — Haidinger. Pogg. Ann. LXXI, 266. — Blum. Pseudomorphosen u. Nachtrag zu Rammelsberg, Suppl. zu Handwört., III (2), IV (4), V (5).

нивши формы[101]. Потому $A + nB$ может быть гомеоморфно $A + mB$ и $A + m_1C$ (если C изоморфно B) и $A + mB$ и $D + m_1C$ (если D изоморфно A).

Этот род гомеоморфизма Scheerer назвал *полимерным изоморфизмом*[102] в противоположность обыкновенному *мономерному* изоморфизму, где $nA + mB$ изоморфно $nA + mC$ и $nD + mB$.

Примеры полимерного изоморфизма мы уже видели, когда рассматривали замещение As и 2S, 2Cu и Ag, 2Mn и Cl, 2K и Ca [VI, №№ 7 и 8], 2N и C (ibid), 2Na и Ba. К тому же изоморфизму подходят и многие другие явления гомеоморфизма: VI, №№ 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29.

Scheerer признает также возможность и существование изоморфных смесей между nB и mC и чрез то изъясняет состав многих гомеоморфных тел минерального царства, где находим два часто повторяющихся случая полимерного замещения: 1) замещение и изоморфное смешение 1 эквивалента $\dot{\text{R}}$ ($\dot{\text{Mg}}$, $\dot{\text{Fe}}$ etc.) и $3\dot{\text{H}}$ и 2) $3\dddot{\text{Al}}$ и $2\dddot{\text{Si}}$.

Последний ряд замещения предполагал уже Bonsdorff[103], изучая изменчивый состав амфиболов. Если часть или весь R замещен $3\dot{\text{H}}$, то это обозначается ($\dot{\text{R}}$), если же часть $\dddot{\text{Si}}$ замещена 3/2 $\dddot{\text{Al}}$, то обозначается ($\dddot{\text{Si}}$).

Так, например, по анализу Deless'a, в вогезском Chrisolit'е содержание кислорода $\dot{\text{R}} : \dddot{\text{Si}} : \dot{\text{H}} = 17{,}12 : 21{,}80 : 21{,}18$, что не подходит под формулу Rammelsberg'a, $2\dot{\text{R}}^3\dddot{\text{Si}}^2 + 3\dot{\text{Mg}}\dot{\text{H}}^2$, но очень

---

[101] Scheerer. Isomorphismus in Lieb, Pogg. und Wöhl. Handwörterbuch d. Chem., 1849, IV, 70.

[102] Scheerer. Ofversight K. Vet. Akad. Förth., III, 26; IV, 69; Pogg. Ann., XLVIII, 319, 376, 381; LXIX, 535; LXX, 407; LXXI, 285, 445; LXXIII, 115; LXXXIV, 321; LXXXV, 287; LXXXVII, 73; Erdm. Journ. f. pract. Chem. L., 385, 449; LIII, 129; Berzelius Jahresber., XXVI, 328. — Naumann. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XXXIX, 196; XL, I. — Haidinger. Pogg. Ann., LXXI, 266. — D. Blum. Pseudomorphosen u. Nachtrag. — G. Bischoff. Lehrb. d. Ph. u. Ch. Geol., II. — Leonhard in Bronn. Jahrbuch, 1846, 798. — Rammelsberg. Suppl. z. Handw., III, IV.

[103] Bonsdorff. Schweig. Journ., XXXI, 414; XXXV, 123.

близко к формуле, данной Scheerer'ом, $(\dot{\mathrm{R}})^3\dddot{\mathrm{Si}}$, ибо отношение в $(\dot{\mathrm{R}})$, т. е. $\dot{\mathrm{R}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{K}\dddot{\mathrm{Si}} = 21{,}08 : 21{,}80$.

Таким образом, состав Aspasiolith'a [VI, № 30] представляется полимерной формулой, сходственной формуле Cordierit'a, т. е. $(\dot{\mathrm{R}})^3\dddot{\mathrm{Si}}^2 + 3\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\dddot{\mathrm{Si}}$; состав серпентина — формулой оливина $(\dot{\mathrm{R}})^3\dddot{\mathrm{Si}}$ [VI, № 31], что дает объяснение гомеоморфности этих тел. Точно так же особая теория объясняет гомеоморфность Vivianit'a и Kobaltblüthe, ибо состав обоих минералов изображает $(\dot{\mathrm{Fe}})^5\ddot{\mathrm{P}}$ и $(\dot{\mathrm{Co}})^5\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}$. Непостоянство состава многих минералов изъясняется тем же самым. Состав амфибола, лучистого камня, тремолита, асбестовидного талька, талька многих местностей, жировика и пенки подходит под общую формулу $(\dot{\mathrm{R}})^4(\dddot{\mathrm{Si}})^3$; состав диопсида, диаллага, нефрита, асбеста, многих тальков, инсолита — $(\dot{\mathrm{R}})^3(\dddot{\mathrm{Si}})^2$; пикро- и монродита — $(\dot{\mathrm{R}}^5)(\dddot{\mathrm{Si}})^3$ и др.[101] [VI, № 34]. Должно заметить, что многие из формул Scheerer'a весьма точно изображают состав минералов, но они неудобны тем, что не показывают количества глинозему и воды, а только намекают на их присутствие.

Hermann для изъяснения гомеоморфизма предложил теорию, весьма близкую к теории Scheerer'a. Как та, так и другая вызваны многочисленностью гомеоморфных явлений; как та, так и другая, не изъясняя, признают факт существования близких форм при различии состава; как та, так и другая допускают изоморфные смеси между такими близкоформенными, но разносоставленными телами; наконец, как та, так и другая не имеют в опыте незыблемой опоры и зиждутся на одних анализах и смелых предположениях. Hermann признает гомеоморфизм 1) A^nB^m с A^pB^q 2) C и $\mathrm{C} + \mathrm{r}\dot{\mathrm{H}}$[104] 3) $3\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$ с $2\dddot{\mathrm{Si}}$ или $\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$ с $\dddot{\mathrm{Si}}$, как Bonsdorff; этот род гомеоморфизма Hermann назвал *гетеромерным изоморфизмом*[105], а смешение двух гетеромерно-изоморфных тел — *гетеромерной смесью*, состоящею из гетеромерных элементов.

---

[104] Hermann. Bull. de la Soc. natur. d. Moscou, 1852, I, 114.
[105] Hermann. Erdm. Journ. f. pract. Chem., XLVII, 53; LII, 250.

Гетеромерный изоморфизм подтвердился существованием многих гомеоморфов [VI, №№ 1 до 29], а гетеромерные смеси дали возможность изъяснить состав пироксенов[106], слюд, скаполитов[107] и многих других минералов.

Так, например, все минералы семейства пироксенов, имея близкие формы, как доказали многочисленные исследования, имеют состав изменчивый, зависящий от гетеромерной смеси гетеромерных элементов $\dot{R}^4\ddot{S}i^3$, $\dot{R}^2\ddot{S}i^3$, $\dot{R}^2\ddot{S}i^2$, $\dot{R}\ddot{S}i$, $\dot{R}^8\ddot{S}i^9$, $\dot{R}^2\ddot{S}i^3 + 2\dot{H}$. Эти соединения в отдельном состоянии и в смеси имеют форму пироксенов. Их смешение по формуле $ma + nb$, где a и b есть одно из названных соединений, изъясняет состав гиперстена, авгита, родонита, диопсида, салита, уралита (как безводных авгитовых, где $\infty P = 87^\circ$), амфибола, лучистого камня, роговой обманки (как безводных амфиболовых, где $\infty P = 114^1/_2{}^\circ$), асбеста и водных (авгитовых) диаллага, бронзита, нефрита, неолита-(амфиболовых), антофиллита, талька, жировика[106].

Scheerer[107] разделил эти минералы по форме, составу и происхождению на два рода: амфиболовые $(\dot{R})^4(\ddot{S}i)^3$ и пироксеновые $(\dot{R})^3(\ddot{S}i)^2$. Состав тех и других, кроме предложенных формул, он изъясняет формулой ma + nb, где для амфиболовых $a = \dot{R}^4\ddot{S}i^3$ и $b = 3\dot{R}\ddot{S}i^3 + 3\dot{H} = (\dot{R})^4\ddot{S}i^3$. Когда $n = 0$, остается a, т. е. чистый не изменившийся амфибол, когда $m = 0$ остается b, т. е. чистая левантская пенка (по анализу Lichnell'а) как последний почти аморфный продукт разложения амфибола. В других случаях, когда m и n имеют конечные величины, произошло неполное превращение, большее или меньшее изменение внешнего вида и состава, произошли промежуточные соединения: 9a ± b тремолит из С.-Готтарда, по анализу Richter'а; 3a + b асбестовидный тальк оттуда же, по анализу Scheerer'а; 3a + 2b тальк из Тироля, a + b Kronydolith, по анализу Stromeyer'а; a + 3b турецкая пенка. Амфибол, разлагаясь в природе, образует постепенно точно такой же ряд. То же самое должно заметить и о пироксене.

106 Hermann. Bull. de la Soc. natur. d. Moscou, 1852, III, 104, 209.
107 Scheerer. Pogg. Ann., LXXXIV.

IX

Близость форм при различии атомного строения. Теория химических соединений Laurent'a и Gerhardt'a. Опыт приложения этой теории к изъяснению некоторых явлений гомеоморфизма

Теория химических соединений, столь великолепно оправдавшаяся в исследованиях Williamson'a над образованием эфиров[108] Gerhardt'a — над образованием безводных кислот[109], имеет начало в учениях Laurent'a и Gerhardt'a. Эта новая теория, вызванная уяснившимися знаниями об объемах паров, об основности (basicite) и об металепсии, своими выводами может способствовать к изъяснению многих явлений гомеоморфизма, Изложим часть выводов этой теории, могущих служить к этой цели[110].

1) Эквиваленты H, Cl, J и металлов должно разделить пополам, эквиваленты S, O и C остаются те же самые.

2) В окисях, обозначаемых нами чрез Ɍ̇ и Ɍ̈, существуют не те же радикалы R, как и в окисях $\dot{R}$, но особые радикалы $\bar{R}$ и $\breve{R}$. Эквивалент радикала в Ɍ̈, т. е. $\breve{R}$, равен эквив[аленту] радикала в $\dot{R}$, т. е. R, умноженному на 2 и деленному на $3\breve{R} = 2/3R$, Также $\bar{R} = 2R$.

3) Так как эквиваленты металлов делятся пополам, то состав всех окислов, изображаемых нами чрез $\dot{R}$, Ɍ̈ и Ɍ̇, должен быть представлен чрез R^2O, $\breve{R}^2O$ и $\bar{R}^2O$, или вообще чрез R^2O, т. е. все окислы имеют одинаковое строение и замещают друг друга по эквивалентам и беспредельно. В закиси железа, например, эквивалент $Fe = 350/2 = 175$, а в окиси $\breve{Fe}^2O$ ($= Fe^4O^3/3$) эквивалент $\breve{Fe} = 2/3 \times 175 = 117$. Эквивалент $Fe^2O = 450$. $\breve{Fe}^2O = 334$.

---

[108] Alek Williamson. Journ. of the Chem. Soc., II, 106, 209, 350; Phil. Mag., XXXVII, 350; Ann. d. Chim. et (d) Phys. (3), XL, 98.

[109] Charles Gerhardt. Ann. d. Chim. et de Phys., 1853, Mars, 285.

[110] Laurent[46], Gerhardt. Chimie organique и сноска[109].

В магнитном железняке Fe и F̆e взаимно замещают друг друга. Состав его есть $(FeF̆e)^2O$, или точнее $(1/2Fe + 3/2F̆e)^2O$. Эквивалент $Ål = 57$, $Ål^2O = 214$ $(Äl/3)$.

4) Строение большей части тел, называемых ныне водными и безводными кислотами, соляными основаниями и кислородными солями, можно с большим удобством изобразить или уподобить строению воды $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}O$, где H заменяется элементарным телом или сложной группой элементарных тел. Так: окись железа есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{F̆e}{F̆e}O$, водное едкое кали $\genfrac{}{}{0pt}{}{K}{H}O$, безводное кали $\genfrac{}{}{0pt}{}{K}{K}O$, безводная азотная кислота $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO^2}{NO^2}O$, селитра $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO^2}{K}O$, водная азотная кислота $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO^2}{H}O$, спирт $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{H}O$, эфир $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^5}O$, уксусная кислота $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^3O}{H}O$, безводная уксусная кислота $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^3O}{C^2H^3O}O$, уксуснокислое кали $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^3O}{K}O$, уксуснокислый эфир $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^3O}O$.

5) Не всегда один эквивалент радикала, т. е. элементарного тела или группы элементарных тел, замещает один эквивалент водорода в воде; иногда один эквивалент радикала замещает два эквивалента водорода, три и т. д. Так, водная серная кислота есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2/_2}{H}O$ или $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2}{H^2}O^2$, безводная есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{1/2SO^2}{1/2SO^2}O$ или SO^2O, или $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2}{SO^2}O^2$, углекислая известь $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{Ca^2}O^2$, сернокислое кали $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2}{K^2}O^2$, saures schwefelsaures Kali $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2}{K + H}O^2$, квасцы $\genfrac{}{}{0pt}{}{SO^2}{1/2K + 3/2Ål}O^2 + 6Aq$.

Такие радикалы, как SO^2, CO называются двухосновными радикалами, а кислоты, в которые входят они, двухосновными кислотами (Zweibasische Säure). Есть 3-, многоосновные кислоты и радикалы. Металлы суть радикалы одноосновные.

6) О составе и основности кремнекислоты мы судить пока не можем, но вместе с Laurent'ом можно думать, что есть несколько

сортов кремнекислоты одинакового состава, но различной основности, подобно тому как есть несколько сортов фосфорной и тунгстеновой кислот.

Laurent изображает состав кремнекислоты SiO или $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si}{Si}O^2$ (эквивалент силиция = 92,4) и ее видоизменений Si^2O^2, Si^3O^3 и т. д. Соли кремнекислоты потому могут быть изображены общей формулой $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si^n}{mR^2}O^{n+m}$. Так, состав граната $(\dot{R}^3\ddot{Si} + \ddot{\not{R}}\ddot{Si})$ есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si}{(R + \breve{R})^2}O^2$, полевого шпата $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si^3}{(1/2R + 3/2\breve{R})}O^4 = \dot{R}\ddot{Si} + \ddot{\not{R}}\ddot{Si}^3$, скаполита $(\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al}\ddot{Si})$ есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si^4}{3(2/3R + 4/3\breve{R})}O^7$.

Изложенные выводы новой теории служат для изъяснения гомеоморфизма в следующих отношениях:

1) Атомное строение Kupfernickel'я и Schwefelnickel'я совершенно одинаково: Ni^2As и Ni^2S, вообще изоморфизм 2S с As [VI, №№ 1, 2, 3] изъяснился.

2) $\bar{C}u^2S$ и Ag^2S объяснили гомеоморфизм Cu^2S и AgS (VI, №№ 4, 5].

3) Изоморфизм Übermangansäure и Überchlorsäure изъясним одинаковостью атомного строения Cl^2O^7 и $\bar{M}n^2O^7$ [VI, № 6].

4) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{Ca^2}O^2$ $\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{CO/2}{Ca}O\right)$ и $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO^2}{K}O$ $\left[\text{VI, №№ 7, 8}\right]$ показывают, что $2NO^2$ есть изоморф CO (или NO^2 и 1/2 CO). Это вполне согласно с природой обоих радикалов, ибо CO замещает два и один пай водорода.

5) Общая формула корунда и титанистого железа [VI, № 17] есть R^2O, где $R = \mathring{A}l, \breve{F}e, \breve{T}i$.

6) Гомеоморфизм авгита и Spodumen'а [VI, № 19] вполне изъясняется, как заметил уже Dana, изоморфностью $3\dot{R}$ с $\ddot{\not{R}}$, чего требует теория Laurent'a и Gerhardt'a. Состав обоих минералов есть $\genfrac{}{}{0pt}{}{Si^2}{R^2}O^3$; для авгита $R^2 = (Mg, Ca, Fe, Mn)^2$, а для Spodumen'a $R^2 = 2/5Li + 8/5\mathring{A}l$.

7) На том же основании становится понятным гомеоморфизм Eudialyt'a $\overset{Si^2}{(R+\breve{Zr}^2)}O^3$ и Beryll'a $\overset{Si^2}{(Be+\breve{Al})^2}O^3$. Состав диоптаза есть $\overset{Si^2}{Cu^2}O^3 + Aq$, что показывает неизменность формы с прибавлением воды, что принял Hermann и Laurent и что видно из VI, №№ 22, 31, 18.

8) Willemit $\overset{Si}{Zn^2}O^2$ и Phenacit $\overset{Si}{\breve{Be}^2}O^2$ [VI, № 21].

9) Состав почти всех квасцов, находимых в природе, есть $\overset{SO^2}{(R,\breve{R})^2}O^2 + nAq$.

10) Epidot и Orthit [VI, № 24] суть $\overset{Si}{(R,\breve{R})^2}O^2$.

11) Mejonit и Wernerit [VI, № 25] имеет одинаковый состав: $\overset{Si}{(R,\breve{R})^2}O^2$, но Skapolit от них отличается.

12) Различные виды турмалина [VI, № 27], принимая анализы Hermann'a и Rammelsberg'a, близки по составу к $\overset{Si^3}{2(R,\breve{R})^2}O^5$ или $\overset{Si^6}{5(R,\breve{R})^2}O^{11}$.

13) Гадолинит $\overset{Si^2}{R^2}O^3$ и датолит $\overset{Si^2}{Ca+H}O^3$ [VI, № 29] имеют сходный состав, но для изъяснения близости форм сфена и евклаза Dana принужден был признать изоморфность борной кислоты и глинозема.

14) Гаусманит $(1/2Mn + 3/2\breve{Mn})^2O$ и каломель $\bar{Hg}^2Cl$ [VI, № 35].

15) Браунит $\breve{Mn}^2O$ и медный колчедан $(\bar{Cu}\breve{Fe})^2S$ [VI, № 36].

16) Авгит $\overset{Si^2}{R^2}O^3$ и бура $\overset{B^2}{(Na,H)^2}O^3 + 8/3H$.

17) Параморфизм окислов [VI, № 41] изъясняется одинаковостью их строения. Так, например, шпинель есть $(1/2Mg + 3/2\breve{Al})^2O$, и красная медная руда $(\bar{Cu} + \bar{Cu})^2O$.

Итак, теория Laurent'a и Gerhardt'a ввела в науку одно из сильных средств для изъяснения гомеоморфизма, показав, что $3\dot{R}$ изоморфны $\dddot{\underline{R}}$ и $\dot{R}$ с $\dot{\underline{R}}$.

X

Близость форм при различии атомного строения

Таким образом, мы имеем два рода объяснений близости форм при различии атомного строения. Одни стараются подвести состав гомеоморфных тел под сходственный, подобный составу изоморфных тел, другой род объяснений признает возможность близости форм при неодинаковом по количеству, хотя и сходственном составе. Во всяком случае сверх таких случаев близости форм, где есть большее или меньшее сходство состава, есть много случаев близости форм без всякого подобия в составе [VI, №№ 39, 40], не говоря уже о сходстве форм тел правильной системы при значительном разнообразии их состава.

Тела с близкими или сходственными формами относительно состава располагаются в несколько групп:

1. Тела тождественного состава с одинаковыми свойствами, элементарным и рациональным составом имеют тождественные формы. или иконоидеморфны (глава V), и тогда свойства их несколько изменяются. Форма этих тел несколько изменяется при перемене температуры, исключая тела правильной системы.

2. Тела тождественного состава элементарного и рационального, но различных свойств имеют сходственные параморфные формы. Диморфизм.

3. Тела с одинаковым элементарным, но различным рациональным составом, если обладают близкими формами, то называются изомероморфными (глава V).

4. Тела, имеющие, по выражению Mitscherlich'a, одинаковое число и расположение атомов, часто имеют близкие формы. Изоморфизм.

5. Тела, совершенно такие же, как и предшествовавшие, если станем вместе с Laurent'ом, Gerhardt'ом, Dana и другими признавать изоморфизм $3\dot{R}$ с $\dddot{\not{R}}$, $\dot{\not{R}}$ с R, 2S с As.

6. Тела, в которых простое тело заменено радикалом, т. е. группою простых тел [VI, №№ 10, 11, 12, 13, 14, 15].

7. Тела одного и того же атомного состава (4, 5, 6), но содержащие или не содержащие воду [VI, №№ 20, 22, 18, 37], имеют иногда близкие формы.

8. Тела с различным числом эквивалентов изоморфных тел (например, VI, №№ 17, 25, 26, 27, 28) обладают иногда близкими формами.

9. Наконец, близкие формы свойственны иногда телам совершенно различного состава.

Существование 7 и 8 случаев сходства подвергается некоторому сомнению, а несомненность 9-го случая заставляет предполагать причиною близости форм не подобие состава, а что-либо другое. Скорее всего причиною близости форм можно полагать близость удельных объемов.

XI

Близость форм без близости удельных объемов. Теория Dana

Удельные объемы гомеоморфных тел обыкновенно значительно различаются друг от друга. Подобная разность замечается даже в телах, имеющих одинаковое атомное строение, каковы, например, Greenokit и Jodsilber[111].

Во многих случаях величины удельных объемов становятся весьма близкими, если состав изображен по теории Laurent'a и Gerhardt'a. Так, Gerhardt показал, что в таком случае удельный объем всех окислов ($\dot{\not{C}}u$, $\dot{M}g\dddot{\not{A}}l$, $\dot{F}e\dddot{\not{F}}e$), особенно правильной си-

[111] Decloizeaux. Ann. d. Chim. et d. Phys., XL, 85.

стемы, очень близок[112]. Удельный объем авгита около 620, а сподумена около 2900; если же состав их изобразить по новой теории $\overset{Si^2}{R^2}O^3$, то удельный объем первого равен 207, а второго 193.

Dana нашел, что в гомеоморфных телах удельные объемы пропорциональны числу или мультипликату числа эквивалентных простых тел[113], потому для гомеоморфов удельные объемы, деленные на число эквивалентов простых тел, находятся в простых отношениях. Удельный объем, деленный на число эквивалентов, Dana назвал восстановленным объемом атома — reduzierte Atomvolum.

Например: пять сортов турмалина [VI, № 27], по исследованию Rammelsberg'a, имеют удельные объемы: 1808, 2217, 3013, 1464 и 1850, а восстановленные объемы атомов — 44,09, 44,34, 44,31, 44,36 и 44,05; восстановленные объемы атома анатеза и каломели [VI, № 35] 43 и 140 относятся почти как 1 : 3; восстановленные удельные объемы пироксена и буры [VI, № 37] 45 и 70 относятся почти как 2 : 3[114]; восстановленные объемы атома Greenokit'a и Jodsilber'a относятся почти как 1 : 3; удельный объем медного блеска есть 116, серебряного 216 [VI, №№ 4, 5], а восстановленные объемы атома 55 и 108, отношение которых есть почти 1 : 2

XII

Предметом нашей статьи было совокупление известных нам явлений изоморфизма и гомеоморфизма и взглядов на них; мы старались воздерживаться здесь от всего умозрительного и гада-

---

112 Gerhardt. On the atomic volume of some isomorphus oxyds. Sillim. Amer. Journ., 1847 (2), Iv, 405.

113 Dana. On the isomorphism and atomic volume of some minerals. Sillim. Amer. Journ. (2), IX, 407; X, 221; XII, 204; XV, 278; XVI, 296; XVII, 215; Erdm. Journ. f. pract. Chem., LV, 290.

114 Rammelsberg. Lehrbuch Kristallkunde, 1852.

тельного, потому что хотя для них открыто в предложенной области богатое поле, но оно недостаточно выработано, чтобы приносить значительное количество зрелых плодов.

Как общий достоверный вывод наших знаний по этому предмету кажутся нам: закон Haüy об единстве форм, понятие Mitscherlich'а о близости форм и Laurent'а о сходстве форм при сходстве атомного строения или группировки составных частей, законы Kopp'а об удельных объемах и Dana о восстановленных объемах атома.

Д. Менделеев

Извлечено из диссертации, представленной при окончании курса в Главном педагогическом институте и долженствующей быть помещенною в Горном журнале 1 февраля 1856 года. Одесса.

(Рукопись)

2 k

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ НЕОПУБЛИКОВАННЫХ ЧАСТЕЙ ДИССЕРТАЦИИ «УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ» Д. МЕНДЕЛЕЕВА УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И СОСТАВ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ⦾

V. Удельные объемы сходственных соединений

§ 62. Сходственными соединениями называют те, которые представляют целый ряд одинаковых реакций. Чем длиннее этот ряд, тем большее число одинаковых реакций, тем сходственнее соединения, тем ближе тела между собою*. Так, например, алкооль, феноль и уксусная кислота представляют несколько сходственных реакций: от действия калия и натрия выделяется водород и его место заступают металлы, от действия пятихлори-

* Типы Жерара и суть выражения сходства тел по реакциям.

стого фосфора отделяется $POCl^3$ и HCl и образуется хлористое соединение и т. д.; потому они относятся к одному типу, суть тела сходственные. Но сходство между алкоолем и фенолем больше, чем между алкоолем и уксусною кислотою, оттого что между первыми больше сходственных реакций, чем между вторыми.

Между сходственными соединениями самый замечательный отдел составляют гомологи, — это ряд соединений, имеющих обыкновенно огромный ряд одинаковых реакций, продукты которых суть также гомологи; гомологи, кроме сходства реакций, имеют еще тот признак, что по составу отличаются на C^nH^{2n}. Открытие гомологов, как известно, принадлежит Жерару. Примеры их столь известны, что не стоит и приводить их. Ряд гомологов можно всегда обозначить общею формулою. Например, ряд гомологов бензойной кислоты $C^7H^6O^2$ можно обозначить общей формулой $C^nH^{2n-8}O^2$.

Действительно, гомологи: толуиновая кислота $C^8H^8O^2$ и куминовая $C^{10}H^{12}O^2$ ясно подходят под общую формулу.

Если сравнить между собою ряды гомологов, имеющих несколько сходственных реакций и заключающих притом одинаковое число паев кислорода, то заметим, что существует ясная постепенность в изменении состава этих рядов. Так, например, между одинаковыми кислотами с двумя паями кислорода (низшие члены гомологических порядков летучи) мы замечаем следующие гомологические ряды: $C^nH^{2n}O^2$. Гомологический порядок жирных кислот: муравьиная CH^2O^2, уксусная $C^2H^4O^2$, пропионовая $C^3H^6O^2$ и т. д.

$C^nH^{2n-2}O^2$. Гомологический порядок олеиновых кислот (акрилевый): акрилевая $C^3H^4O^2$, ангелиновая $C^5H^8O^2$, олеиновая $C^{18}H^{34}O^2$ и т. д.

$C^nH^{2n-4}O^2$. Гомологи льняного порядка: рябиновая кислота*

* Рябиновая кислота (Sorbinsäure) открыта Гофманом (Ann. d. Chem. u. Pharm., 1859, SX, 129) в соке рябиновых ягод.

$C^6H^8O^2$, льняная кислота $C^{16}H^{28}O^2$*.

$C^nH^{2n-6}O^2$. Хлоранисеиновая кислота, открытая Сент-Эвром, $C^6(H^5Cl)O^2$, по всей вероятности, есть продукт хлорного замещения в писеиновой кислоте $C^6H^6O^2$.

$C^nH^{2n-8}O^2$. Гомологические кислоты бензойного порядка: бензойная, толуиновая и куминовые кислоты.

$C^nH^{2n-10}O^2$. Гомологи коричного порядка: коричная кислота $C^9H^8O^2$, вероятно тиморовая кислота (Лорана) $C^{20}H^{30}O^2$.

Между кислотами двуосновными с 8 паями кислорода находится совершенно такое же отношение, также между различными алкоолями, алдегидами, телами аммиачного типа и т. д. Такие ряды гомологических порядков могут быть составлены только при следующих условиях: 1) Когда между гомологами одного порядка и всеми другими существует сходство, основанное на изучении значительного числа реакций. Конечно, и для гомологов не все реакции одинаковы, тем больше различия должно ожидать для аналогических членов двух гомологических порядков. 2) Когда при сравнении общих формул гомологических порядков (например, $C^nH^{2n}O^2$ и $C^nH^{2n-8}O^2$) окажется, что они отличаются только по числу паев водорода, а сходны по числу паев других элементов. Назовем соединения, относящиеся к нескольким подобным гомологическим порядкам, аналогами. Аналоги имеют также свои общие формулы. Например, все исчисленные одноосновные летучие кислоты могут быть изображены общею формулою, где y не зависит от n:



$$C^nH^{2y}O^2.$$

Приведем еще несколько примеров. Аналогические одноатомные алкооли с одним паем кислорода:

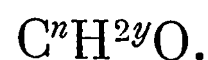


$$C^nH^{2x}O.$$

* Льняная кислота получена Шюлером (там же, CI, 252) из льняного масла.

Например, алкооли жирного порядка $x = n + 1$, алкооль акрилевый $x = n$, бензойный $x = n - 3$, коричный (стирон) $x = n - 4$. Указать отношение x к n значит назвать гомологический порядок, а дать величину n значит назвать член этого порядка. Так, например, амилевый алкооль есть аналог $C^nH^{2x}O$, относящийся к порядку, в котором $x = n + 1$, и для него $n = 5$; потому его формула $C^5H^{12}O$.

Аналогические алдегиды одноосновных кислот:



$$C^nH^{2y}O.$$

Если дан алкооль $C^nH^{2x}O$, то при окислении из него получаются алдегид $C^nH^{2(x-1)}O$, т. е. $y = x - 1$, и кислота $C^nH^{2(x-1)}O^2$, т. е. $y = x - 1$. Например, из жирных алкоолей $C^nH^{2(n+1)}O$ получаются алдегиды $C^nH^{2n}O$ и кислоты $C^nH^{2n}O^2$; здесь $x = n + 1$, следовательно $y = n$. Кислота и ей соответствующий алдегид всегда имеют одинаковое число паев водорода.

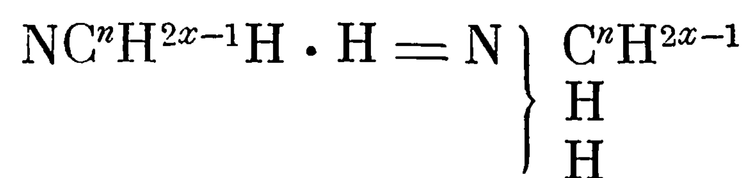
Аналогические двуосновные кислоты с 4 паями кислорода:



$$C^nH^{2x}O^4.$$

Сюда относятся гомологические порядки: щавелевый $Z = n - 1$ (кислоты щавелевая $n = 2$, малоновая $n = 3$, антарная $n = 4$ и т. д.); камфарный $Z = n - 2$ (кислоты малеиновая $n = 4$ и тионовая $n = 5$, камфарная $n = 10$); нафталиновый $Z = n - 5$ (кислоты — фталевая $C^8H^6O^4 n = 8$ и инсолиновая $C^9H^8O^4 n = 9$).

Аналогические летучие алкалоиды, происходящие от алкоолей:



$$NC^nH^{2x-1}H \cdot H = N \left\{ \begin{array}{l} C^nH^{2x-1} \\ H \\ H \end{array} \right.$$

Например, эфильамин $x = n + 1$, $n = 2$; амильамин $x = n$, $n = 3$; нафтиламин $x = n - 6$, $n = 10$ ($C^{10}NH^9$); толуидин $x = n - 3$, $n = 7$ (NC^7H^9) и др.

Кроме гомологов и аналогов, есть много соединений, сходственных между собою на столько же, как гомологи или аналоги, но мы не замечаем для них известного отношения в составе *, а потому в настоящее время не можем отнести их к гомологам или аналогам. Такие сходственные соединения мы будем называть просто сходными, в тесном смысле этого слова.

Например, амилевый и цетилевый алкооли суть гомологи; акрилевая и коричная кислота — аналоги; едкое кали и едкий натр — тела сходные; сернокислые соли Ca^2SO^4, Pb^2SO^4, Sr^2SO^4 и Ba^2SO^4 — сходные тела.

Рассмотрим же сперва отношение между удельными объемами гомологов и аналогов как тел, стоящих в ясном отношении друг к другу, а потом обратимся к определению отношения между удельными объемами тел, вообще сходственных (т. е. аналогов, гомологов и сходных).

§ 63. В данном ряде гомологов чем больше n (т. е. число паев углерода), тем больше становится и удельный объем. Разность в составе на C^nH^{2n} определяет приблизительно разность в объемах гомологов на $n \times 107$, т. е. два соседние гомолога различаются по объемам около на 107. Копп принимает, что при температуре кипения разность равна 137,5. Действительно, она близка к этой величине, но не всегда равна ей, столь же почти изменчива, как и разность при обыкновенной температуре [см. табл. на стр. 47].

Средняя разность при обыкновенной температуре = 108, при кипении = 137. Пределы, в которых изменяется первая разность: 95 и 119 (разность = 24), а вторая: 115 и 152 (разность = 37).

---

* Дюма вслед за многими другими старался найти между величинами паев таких соединений такое же отношение, какое существует для гомологов и аналогов, и успел показать несколько замечательнейших примеров.

	Удельные объемы		Разность на CH^2	
	при обыкнов. температуре	при кипении	при обыкнов. температуре	при кипении
$C^nH^{2n}O^2$				
Муравьиная кислота, $n=1$ . . .	235	259	118	139
Уксусная кислота, $n=2$	353	398	113	136
Пропионовая кислота, $n=3$ . .	466	534	98	136
Масляная кислота $n=4$	564	670	116	146
Валериановая кислота, $n=5$ . .	680	816		
$C^nH^{2(n+1)}O$ *				
Алкооль мефилевый, $n=1$ . . .	249	264	111	124
» эфилевый, $n=2$ . . .	360	388	99	—
» трит., $n=3$	459	—	119	—
» тетр., $n=4$	578	—	95	129
» амилев., $n=5$	673	775		
$C^nH^{2n}O^2$				
Муравьиный эфиль, $n=3$ . . .	500	534	111	138
Уксуснокислый эфиль, $n=4$ . .	611	672	101	115
Пропионовокислый эфиль, $n=5$	712	787	97	146
Маслянокислый эфиль, $n=6$ . .	809	933	119	152
Валериановокислый эфиль, $n=7$	928	1085		
$C^nH^{2(n-4)}O$				
Масло горьких миндалей, $n=7$	633	740	107	148
Куминол, $n=10$	953	1083		
$C^nH^{2(n-3)}$				
Бензин, $n=6$	566	600	107	138
Цимен, $n=10$	994	1153		

* Низший гомолог $n=0$ есть вода.

Потому-то мы и полагаем, как и говорили несколько раз, что нет выгоды сравнивать объемы при кипении, тем более что трудно определить величину удельного веса при этой температуре, и он известен для немногих жидкостей. Тем не менее закон отношения в объемах гомологов составляет одно из лучших открытий Коппа.

§ 64. Что касается до отношения в удельных объемах аналогов, то оно подлежит подобному же правилу, какое существует и для гомологов. Если мы сравним аналоги с равным числом паев углерода, то они будут различаться только на H^{2n}. Эта разность в составе определяет разность в удельных объемах приближенно на $2n \times 60$. Чем меньше водорода, тем меньше будет и объем.

На основании этих двух правил можно находить приближенный удельный объем многих соединений.

Приводя эти законы, которых нахождение должно приписать Коппу, мы еще раз напомним, что они далеко не вполне точны, суть законы приближенные, как и все почти законы физических явлений.

	Уд. объем при обыкнов. температуре	Разность для H^2
$C^nH^{2y}O^2$		
Капроновая кислота $C^6H^{12}O^2$ . . .	782	63
Парасорбиновая кислота $C^6H^8O^2$* .	655	
Энантовая кислота $C^7H^{14}O^2$ ** . .	886	63
Бензойная кислота $C^7H^6O^2$ *** . .	635	
$C^{2n}H^{2y}O$		
Энантол **** $C^7H^{14}O$	870	59
Масло горьких миндалей C^7H^6O .	633	
$C^{2n}H^{2y}O^2$		
Пеларгоновокислый эфиль $C^{11}H^{22}O^2$	1351	61
Коричнокислый эфиль $C^{11}H^{12}O^2$ . .	1047	

* Плотность парасорбиновой кислоты по Гофману = 1,068 при 15°.

** По Штедлеру при 24° плотность = 0,9167.

*** По моему определению плотность бензойной кислоты = 1,201 при 21°.

**** Плотность энантола по моему определению = 0,819.

§ 65. Перейдем теперь к законам, относящимся до сходных соединений.

Многие сходные соединения (но никогда аналоги и гомологи) имеют близкие удельные объемы, как то показали Дюма (§ 33), Персо (§ 39), Копп (§ 43), Шрöдер (§ 42) и многие другие. Это показывает, что некоторые сходные соединения стоят в ином отношении друг к другу, чем аналоги и гомологи:

Никкель 42,4; кобальт 42,7; железо 44,6; медь 44,7.

Серебро 128,3; золото 127,1.

Платина 58,4; палладий 57,3; иридий 56,7.

Хлор 334; бром 310 и иод 321.

NaCl 170, BaCl 175, SrCl 172.

Сличение удельных объемов многих других сходных соединений показало, что для них увеличение и уменьшение пая влечет увеличение и в объемах. Этому закону подчинены гомологи, аналоги и многие сходные соединения. Этот закон вытекает из правил Коппа, но он в первый раз высказан был в 1854 г. Дюма по поводу предложения графического метода для открытия соотношения между весом пая и физическими свойствами *. Если чрез абсциссы изобразим паи, а ординатами отложим величины удельных объемов, то, соединивши вершины ординат, получим для многих сходных тел кривую, постепенно удаляющуюся от оси абсцисс **. Заметим при этом, что и здесь истинные гомологи ясно отличаются от многих сходных соединений. Для гомологов получается прямая линия, для сходных — кривая.

Литий	имеет	вес	пая	81,	а	уд.	объем	136
Натрий	»	»	»	289,	»	»	»	404
Калий	»	»	»	488,	»	»	»	561

Другую группу составляют металлы щелочных земель. Их нельзя соединить в одну группу с Li, Na и K, потому, что, например, стронций имеет пай больше, чем калий, а объем меньше натрия.

* Dumas. Compt. rend XXXIX, 1037.

** Kremers. (Pogg. Ann., XCIV, 87) достиг в некотором отношении подобных же результатов.

$Li = \frac{7}{0,594} = 11,8$ $Na = \frac{23}{0,97} = 23,7$ $K = \frac{39}{0,87} = 44,8$ $Rb = \frac{85,4}{1,52} = 56,1$

$Cu = \frac{63,4}{8,8} = 7,2$ $Ag = \frac{108}{10,5} = 10,3$ $Tl = \frac{204}{11,86} = 17,2$

$Hg = \frac{200}{13,6} = 14,7$ $Ce = \frac{92}{5,5} = 16,7$

$Gl = \frac{9,4}{2,1} = 4,5$ $Mg = \frac{24}{1,75} = 13,7$ $Ca = \frac{40}{1,58} = 25$

$Sr = \frac{87,6}{2,54} = 34,5$ $Ba = \frac{137}{3,6} = 38$? $Pb = \frac{207}{11,35} = 18,1$

$Cr = \frac{52}{7,0} = 7,4$ 6,2 $Mn - \frac{55}{8,0}$ метал $Fe = \frac{56}{7,84} = 7,1$

$Co = \frac{59}{8,6}$ $Ni - \frac{59,5}{8,5}$ $C = \frac{12}{3,54} = 3,5$ алм.

гр. $\frac{12}{2,1} = 5,7$

$B = \frac{11}{2,68} = 4,1$ $Al = \frac{27,4}{2,67} = 10,3$ гр. $\frac{12}{}$

$Zn = \frac{65,2}{7,15} = 9,1$ $Cd = \frac{112}{8,61} = 12,8$ $Sn = \frac{75,6}{7,3} = 10,3$

Фотокопия 16. Черновые вычисления атомных объемов элементов будущих I и II групп и семейства железа (лето 1869 г.).

$Cl = \frac{35{,}5}{?\,1{,}33} = 26{,}7$ $Br = \frac{80}{2{,}98} = 27$ $J = \frac{127}{4{,}93} = 26$

$S = \frac{32}{2{,}06} = 15{,}5$ $Se = \frac{79{,}4}{4{,}28} = 18{,}5$ $Te = \frac{128}{6{,}18} = 20{,}7$

моно 1,96 = 16,3. крист 4,8 16,5

$P = \frac{31}{1{,}84} = 17{,}0$ $As = \frac{75}{5{,}67} = 13{,}1$ $Sb = \frac{122}{6{,}72}$ 18,0 $Bi = \frac{210}{9{,}8} = 21$

кр. 5,67 Николаев

аморф 4,71 = 16,1 Hittorf

2,34

$Si = \frac{28}{?\,2{,}49} = 11{,}2$ $Sn = \frac{118}{7{,}29} = 16{,}2$ $Ti = \frac{50}{5{,}3} = 9$

$Zr = \frac{90}{4{,}15} = 22$ $Nb = 94$ $Mo = \frac{96}{8{,}6} = 11{,}2$

$V = \frac{51}{5{,}5}$ $Ta = \frac{182}{10{,}8}$ $W = \frac{186}{17{,}5}$ 10,1.

$Rh = \frac{104{,}4}{11{,}1}$ $Ru = \frac{104{,}4}{}$ $Pd = \frac{106{,}6}{11{,}7} = 9{,}1$

$Th\ \frac{116}{7{,}7} = 15$

$Pt = \frac{197{,}4}{21{,}1} = 9{,}4$ $Ir = \frac{198}{22}$ $Os = \frac{199}{?\,21{,}4}$

$Ur = \frac{120}{18{,}4} = 6{,}5$ $Au = \frac{197}{19{,}3} = 10{,}2$

Фотокопия 17. Черновые вычисления атомных объемов элементов будущих VII, VI и V групп и семейства платины (лето 1868 г.).

	{Вес пая}	{Уд. объем}
Магний	152	88
Кальций	250	158
Стронций	546	215
Барий	854	231

Свинец не может взойти в эту группу, ибо пай его больше пая бария, а объем меньше объема кальция.

	{Вес пая}	{Уд. объем}
Ртуть	1250	92
Свинец	1294	114
Серебро	1350	128
Хлористый калий . . .	466	240
Хлористый натрий . .	366	170
Перекись водорода . .	212	146
Перекись бария	1054	212

Перекись марганца, во многих отношениях отличающаяся от H^2O^2 и Ba^2O^2, не образует с ними одной группы, ибо пай ее 542 гораздо более пая H^2O^2, а удельный объем (133) меньше удельного объема перекиси водорода *.

	{Вес пая}	{Уд. объем}
Окись магния	252	68,5
Окись кальция	350	110
Окись стронция	646	152
Окись бария	954	168

Окись калия не входит в эту группу окисей, но образует с окисью натрия особую группу, так же как и окиси свинца, ртути и серебра.

* В недавнее время Шонебейн (Lieb. Ann., CXIII, 157) весьма ясно различил два рода перекисей. Одни, как перекиси водорода и бария, с хлористоводородною кислотою дают кислород (озон), другие, как перекиси марганца, свинца и др., дают хлор.

Почти нерастворимые галоидные соли образуют одну резкую группу не только по многим свойствам, но и по отношению своих объемов и паев.

	{Вес пая}	{Уд. объем}
Фтористый кальций . .	243	46
Полухлористая медь . .	518	147
Хлористый свинец . .	869	150
Хлористое серебро . .	897	165
Полухлористая ртуть .	1472	209

Хлористый стронций, хлористый натрий и некоторые другие не могут быть внесены в эту группу как по различию в свойствах, так и по несоответственности объемов.

Не выписывая многих других примеров, покажем только, что то же отношение весьма часто случается встречать и между кремнеземистыми соединениями. Известно, например, сколь большое сходство находится между трифаном и пироксеном, особенно его видоизменением маляколитом.

	Пай	Уд. объем
Трифан	592	186
Пироксен	685	213

Такое же отношение замечается и между следующими минералами:

	Пай	Уд. объем
Виллемит	700	167
Диоптаз	496	153
Берилл	378	139

Итак, многие сходственные соединения в твердом и жидком состоянии имеют или близкие удельные объемы или удельные объемы, постепенно увеличивающиеся с увеличением пая.

Вероятно, что многие случаи первого рода представляют переход к случаям второго рода, т. е. имеют хотя близкие удельные объемы, но все же, однако, постепенно изменяющиеся с изменением пая.

Чтобы обобщить исследование этого предмета, мы должны рассмотреть его с различных сторон.

§ 66. Прежде всего рождается вопрос: не зависит ли близость удельных объемов многих сходных соединений от близости какого-либо одного свойства, например от близости кристаллической формы? Разрешение этого вопроса тем важнее, что Дюма, Персо, Копп, Шрöдер (§§ 33, 39, 43) нашли, что изоморфизм влечет за собою близость удельных объемов, а Дане и Гунт (§ 59 и 60) старались найти соотношение между гомеоморфизмом и удельными объемами. Мы уже видели, что последняя попытка совершенно безуспешна, т. е. что нет соотношения между гомеоморфизмом и удельными объемами или что близость кристаллических форм не сопровождается близостью удельных объемов для тел, имеющих несходственный химический состав. Это дает повод думать, что нет соотношения между формою и удельным объемом. Внимательное рассмотрение показывает справедливость этого, и вот основания, на которых мы опровергаем мнение о тесном соотношении между близостью форм и близостью удельных объемов.

Многочисленные исследования показали, что весьма часто при замещении водорода хлором или радикалом азотной кислоты (NO^2) форма не изменяется. С другой стороны, известно, что многие гомологические соединения имеют близкие формы. Так, например, Провостайе * показал, что оксаминовокислый эфиль (C^2H^5) ($N(C^2O^2)H^2$), O (оксаметан) изоморфен оксаминовокислому хлорноэфилю

$$(C^2Cl^5)\ (N(C^2O^2)H^2),\ O$$ (хлороксаметан).

Оба эфира суть тела твердые, принадлежащие к ромбической системе. Отношение осей в оксаметане и хлороксаметане a (вертикальная) : b : c=0,715 : 1 : 0,924.

Лоран ** нашел, что двунитрофеновая кислота



$$H(C^6H^3(NO^2)^2),\ O$$

* De la Provostaye. Ann. d. Chim. et d. Phys., LXXV, 322. Gerhardt. Chimie organ. I, 281.

** Laurent. Revue scientifique, IX, 23, 124; Ann. d. Chim. et d. Phys. (I), LXIII, 27 (3), III, 206, 407, Method. d. Chimie.

изоморфна тринитрофеновой кислоте $H(C^6H^2(NO^2)^3$, O, что трихлорофеновая кислота $H(C^6H^2Cl^3)$, O изоморфна пятихлорофеновой кислоте $H(C^6Cl^5)$, O. Кроме того, известно, что исатин $C^8H^5O^2$ (ромбической системы $\infty P=133°50'$) изоморфен хлороисатину $C^8H^4ClNO^2$ (ромбической системы $\infty P=131°$), как показал Густав Розе *.

Подобных примеров много. А известно, что каждое металептическое замещение водорода хлором, бромом или радикалом азотнокислых солей влечет постоянно довольно значительное изменение объемов. Например, заменяя в хлористом эфиле один пай водорода хлором, получим хлористый хлороэфиль и при этом удельный объем из 450 сделается 528; удельный объем следующей степени замещения, т. е. хлористого двухлороэфиля, есть 609. С другой стороны, удельный объем бензина 566, а нитробензина 640, удельный объем алкооля 359,8, а азотнокислого эфиля 511. Вообще всякое замещение водорода хлором, радикалом азотнокислых солей и т. п. влечет за собой значительное изменение удельных объемов, но иногда не изменяет формы, а потому несомненно, что такие изоморфные тела должны иметь неодинаковые и не близкие удельные объемы.

Другой ряд исследований показал, что многие гомологические соединения имеют также близкие формы, но мы видели, что гомологические тела не имеют близких удельных объемов, и потому в этом случае мы снова видим, что изоморфизм не сопровождается близостью удельных объемов.

Действительно, Волль ** заместил щелочь в квасцах хинином, Оригоза кониином, Титус фон Альт *** заменил в квасцах кали метильамином, эфильамином и амильамином, то же сделал Никкле ****, и во всех этих случаях форма квасцов осталась неизменною.

---

* G. Rose. Journ. f. pract. Chem., XXIV, II.

** Woll. Lieb. Ann., XLII, III.

*** Titus von Alth. Lieb. Ann., XCI, 170; Journ. f. pract. Chem., LXIII, 145; Ann. d. Chim. et d. Phys. (3), XLIII, 117.

**** Nicklès. Ann. d. Chim. et d. Phys. (3), XLIII, 118.

Вагнер, Вельцин, Шабус, Никкле, Мариньяк, Кенготт * и многие другие нашли, что хлороплатиновые соединения (соли, соответствующие аммониакальной или нашатырной платине) многих алкалоидов совершенно изоморфны друг другу, т. е. являются, как нашатырная платина, в формах правильной системы или кристаллизуются ромбоэдрами, столь близкими к кубам, что по справедливости все эти тела должно считать параморфными **. Так, по определению Шабуса, хлороплатинат эфильамина является ромбоэдрами, площади которых наклонены под углом 90°54'.

Понимая изоморфизм как близость кристаллических форм сходственных соединений, мы причисляли к случаям изоморфизма и близость форм при металептическом и гомологическом замещениях. Но нам могут сказать, что эти явления принадлежат к явлениям гомеоморфизма (т. е. близости форм без сходства химического состава), но тогда к тому же ряду должно отнести изоморфизм аммониакальных солей с солями калия, синеродных соединений с хлористыми. И действительно, удельный объем нашатыря (218,3) не очень близок к удельному объему хлористого натрия (169,9) и хлористого калия (240,2), хотя формы всех этих тел одинаковы.

Но оставивши эти явления в стороне, посмотрим, нет ли случаев полного изоморфизма по составу и формам без близости удельных объемов? Если найдутся такие случаи, то соединение, возбужденное прежде описанными явлениями, найдет себе твердую опору.

§ 67. Если возможно сомнение в изоморфизме простых тел правильной системы, то несомненно, что многие из простых тел ромбоэдрической системы изоморфны в истинном смысле этого слова, т. е. имеют многие подобные реакции и близкие формы и многие

* Wagner. Journ. f. pract. Chem. LIII, 449. Weltzien. Lieb. Ann., XCIII, 271. Schabus. Bestimmung de Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugte Producte. Wien, 1855, L'Inst. 1855, N 112, 143. Nicklès. Ann. d. Chim. et Phys. (3), XLIII, 118. Compt. rend. XI, 980. L'Institut, 1855, N 1110, 122. Marignac. Compt. rend., XLII, 288; Arch. d. sciences phys. et natur, XXXI, 170. Kenngott. Journ. f. pract. Chem. LXIV, 492.

** См. определение параморфизма в § 57.

Фотокопия 18. Автограф наброска общего ряда элементов с атомными объемами, расположенных по величине атомного веса (лето 1869 г.)

общие физические свойства. По определению Густава Розе *, острый угол ромбоэдра металлов есть следующий:

Осмий	84°52′	Ось	$a = 1{,}4105$
Иридий	84°52′	»	$a = 1{,}4105$
Мышьяк	85°4′**	»	$a = 1{,}4024$
Теллур	86°57′	»	$a = 1{,}3297$
Сурьма	87°35′***	»	$a = 1{,}3068$
Висмут	87°40′	»	$a = 1{,}3035$

Многие из изоморфных тел, обыкновенно выставляемых в пример (например, сернокислые и углекислые соли извести, стронция, бария, магния, свинца и др.), имеют гораздо большее различие в формах, а другие имеют гораздо большее различие в свойствах. Так, например, хромовокислое кали, сернокислое кали, селеновокислое кали и сернокислая окись аммония, или корунд и железный блеск, или хлористое серебро и хлористый натрий, аврипигмент и сурьмяной блеск. Итак, если вы захотите исключить приведенный нами пример из ряда изоморфных тел, то должны отказаться от всех почти известных нам примеров изоморфизма, примеров, обыкновенно приводимых во всех учебниках. А отказавшись от них, вам должно будет совершенно уничтожить все, столь важные для нас понятия об изоморфизме.

Итак, названные простые тела ромбоэдрической системы суть изоморфные тела. Сравним же удельные объемы их паев. {См. табл. на стр. 59}.

Между удельными объемами паев названных тел, очевидно, нет близости. Так как мы не знаем веса их частиц, то и не можем судить об объеме их частиц, но ведь мы не знаем также и веса частиц всех почти других изоморфных тел, например серно- и углекислых солей.

Кто, например, может поручиться за то, что удельный объем паров $K^2(CO), O^2$ будет равен двум, как удельный объем паров

* G. R o s e. Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem., LXXVII, 143.

** 85°26′ по Breithaupt'y.

*** 87°39′ Mohs u. 87°28′ Marx.

	Пай	Уд. вес	Уд. объем пая	Уд. объем частицы
Осмий . .	622	19,5	31,9	—
Иридий . .	617	21,74	28,4	—
Мышьяк .	469	5,71	82,14	328,4
Теллур . .	401	6,19	64,7	—
Сурьма . .	376	6,72	56,0	—
Висмут . .	1330	9,81	135,6	—

$(C^2H^5)^2(CO), O^2$? Кто может сказать, какова частица азотнокислого серебра? $Ag(NO^2),O$ или $Ag^2(NO^2)^2,O^2$, или $Ag^3(NO^2)^3,O^3$, или какая иная? Так как многие основания, например окись свинца, глинозем, окись сурьмы и др., могут образовать с одноосновными кислотами основные соли, часто содержащие воду, то и весьма вероятно, что подобные окислы суть многоосновные, способные с кислотами давать несколько рядов солей, подобно тому как многоосновные кислоты дают с основаниями несколько рядов солей, подобно многоосновным алкоолям. Потому-то недостаток сведений о частице названных ромбоэдрических тел невозможно выставить причиною отсутствия соотношения между удельными их объемами.

Притом все частицы всегда находятся в простом отношении к весу пая (§ 54), а потому в предположении, что удельные объемы частиц названных ромбоэдрических металлов имеют между собою близость, мы должны предполагать, что удельный объем частиц всех их почти равен 328,4 (удельный объем частицы мышьяка):

$$Os^{10} — 319 \quad Ir^{10} — 284 \quad As^4 — 328$$

$$Te^4 — 259 \quad Sb^4 — 244 \quad Bi^2 — 271.$$

Мы взяли наиболее вероятные изменения в весе частиц, т. е. полагаем, что частицы осмия и иридия содержат одинаковое число паев, также мышьяк, теллур и сурьма. Но при этом нет большой близости объемов, и притом порядок тел по объемам не соответствует порядку тел по кристаллическим формам, как того требует второй закон Коппа (§ 43).

Нам могут заметить также, что паи приведенных нами простых тел не суть эквиваленты их между собою (§ 4), тогда как паи других сравниваемых изоморфных тел суть эквиваленты, например паи углекислых солей. На это заметим, во-первых, что пай мышьяка есть эквивалент 2 паям теллура (или 1 паю серы), но между тем объем пая мышьяка (82,1) не равен объему двух паев теллура ($2\times64,7=129,4$), а во-вторых, припомним всю изменчивость эквивалентов.

Итак, хотя ромбоэдрические металлы изоморфны между собою, но они не имеют близких удельных объемов (пая, а вероятно, и эквивалента, и частицы).

§ 68. Исследования Франкенгейма * показали, что азотнокислое кали и азотнокислый натр тела изодиморфные, т. е. являющиеся в двух формах (ромбической и ромбоэдрической систем), из которых каждая изоморфна соответствующей форме другого тела. Об изоморфизме этих солей потому нет никакого сомнения. А между тем их объемы вовсе не близки — 301,9 и 239,7.

Конечно, эти объемы определены в солях с неодинаковыми формами, а именно для азотнокислого натра в ромбоэдрической форме, а для азотнокислого кали в ромбической, но при диморфном изменении удельный объем изменяется очень мало, как мы это увидим вскоре, а потому удельные объемы солей в обеих формах, без сомнения, различаются довольно значительно друг от друга.

Впрочем, подобная значительная разность в величине удельных объемов весьма часто встречается в телах, обыкновенно приводимых как примеры изоморфных. Сравните для примера корунд, которого удельный объем равен 54,2, и железный блеск, которого объем есть 64,6.

Итак, есть подлинные случаи изоморфизма без близости удельных объемов, а потому кажется справедливым сделать заключение, что изоморфизм не есть следствие близости удельных объемов.

---

* Frankenheim. Pogg. Ann. XL, 447.

Но почему же столь часто встречаются случаи, заставившие видеть тесную связь изоморфизма с удельными объемами? Ответ ясно вытекает из закона, приведенного в этой главе (§ 65), — часто сходственные соединения имеют близкие объемы.

Действительно, мы называем изоморфными телами в строгом смысле только те, которые имеют множество сходственных признаков и между ними и форму. Потому изоморфные тела весьма часто при сходстве свойств имеют близкие удельные объемы.

Так, иридий и осмий, из приведенных нами выше металлов, при изоморфизме имеют и близкие объемы, потому что и их свойства в весьма многом сходственны.

Все это заставило нас сказать, что *близость кристаллических форм не всегда сопровождается близостью удельных объемов*, или что тела изоморфные и гомеоморфные имеют близкие объемы только тогда (и то не всегда), когда имеют сходственные свойства. Это следует из того, 1) что гомеоморфные тела не имеют близких удельных объемов, 2) что изоморфные тела также иногда не имеют их и 3) что тела изоморфные имеют близкие удельные объемы только потому, что они сходственны (по составу и свойствам).

Копп старался объяснить изоморфизм, и особенно способность изоморфных тел замещать друг друга, неравенством объема их атомов. Мы видим из вышесказанного, что это предположение столько же мало основательно, как и предположение Мичерлиха о равенстве формы атомов тел изоморфных.

Нам притом кажется весьма странным усилие из формы и объема тела заключать о форме и объеме атомов, когда мы между ними предполагаем пустоту или эфирные атомы (§ 11).

§ 69. Перейдем теперь к сличению удельных объемов тел, имеющих одинаковый элементарный состав.

Различные случаи единства состава (при различии в свойствах) сопровождаются различными явлениями в отношении к удельным объемам. Диморфные видоизменения сопровождаются малым изменением свойств, формы и объемов. Действительно, диморфизм мало изменяет свойства, например растворимость, внешний вид,

теплоемкость, точку плавления и другие свойства физические, а равно и химические. Исследования же Пастера * подтвердили мнение Лорана ** о близости форм, или параморфизм тел диморфных. Так, например, в поясе, перпендикулярном к площадям призмы, у моноклиноэдрической серы Pn=135°9′, nn=90°18′ и nP=134°33′, а в ромбической сере и также по определению Мичерлиха — Pn=135°4′, nn=89°52′ и nP=135°4′. Сера, выкристаллизованная из раствора в безводном алкооле, по определению Сен Клер Девилля ***, имеет углы в том же поясе: Pn=135°, nn=90° и nP=135°. Лодрей **** то же самое соотношение нашел в различных видоизменениях титановой кислоты, а исследования Пастера и Никкле еще более укрепили мнение о том, что при диморфном изменении форма весьма мало изменяется, точно так же как и свойства. То же мы должны сказать и об удельных объемах.

Моноклиноэдрической серы уд. объем .	609
Ромбической серы	581
Известкового шпата	229,3
Аррагонита	211,15
Железный шпат	187,8
Юнкерит	190,3
Серный колчедан	74,5
Марказит (Speerkies)	79
Правая и левая винокаменные кислоты	536

Но когда при изменении формы значительно изменяются и свойства, тогда и объемы значительно изменяются. Это особенно ясно над видоизменениями углерода.

* Pasteur. Compt. rend., XXVI, 353; l'Institut, 1848, 94; Ann. d. Chim. et Phys. (3), XXIII, 267.

** Laurent. Compt. rend., XXVI, 632. — Laurent. Methode d. Chimie. Еще раньше Лорана Г. Купфер (Pogg. Ann., 1824, II, 423) говорил о близости углов двух видоизменений серы и углекислой извести.

*** Ch. S. C. Deville. Ann d. Chim. et Phys. (3), XLVII, 94.

**** Lodrey. Compt. rend., XXXIV, 56; l'Institut, 1852, 9.

Алмаз	21,16
Графит	35,7
Антрацит . . .	47

Метамерные соединения имеют, как известно, множество весьма сходственных признаков и физических свойств. Некоторые из них имеют даже одинаковые формы, как видно из исследований Лорана, назвавшего это явление изоморфизмом. Но и их удельные объемы весьма близки между собою, что ясно видно из того, что удельный вес таких тел весьма близок. Копп предполагает, что подобные тела имеют совершенно одинаковые объемы при точке кипения. Мы видели уже (§ 51) примеры того, что метамерные видоизменения сопровождаются малым изменением объемов. Только при различии типического и металептического замещения наблюдается довольно значительная разность в объемах при сходстве состава.

Другие изомерные и тому подобные видоизменения в составе также влекут за собою малое изменение в объемах, особенно тем меньшее изменение, чем меньше изменились свойства тел.

{ Клетчатка	665
{ Крахмал	661
{ Синерод	375
{ Парациан	466

§ 70. Полимерные видоизменения представляют то же самое. Это весьма замечательное явление можно видеть из следующих случаев:

{ Стироль C^8H^8	706,5	или	$CH = 88,3$
{ Бензин C^6H^6	566	»	$CH = 94,3$
{ Алдегид C^2H^4O	345	»	$C^2H^4O = 345$
{ Уксуснокисл. эфир $C^4H^8O^2$ . . .	611	»	$C^2H^4O = 306$
{ Водородопропиониль C^3H^6O . .	459	»	$C^3H^6O = 459$
{ Муравьинокисл. амиль $C^6H^{12}O^2$.	825	»	» $= 413$

Ацетон C^3H^6O	444	или	C^3H^6O	= 444
Маслянокисл. эфиль $C^6H^{12}O^2$ . .	809	»	»	= 405
Водородобутиль C^4H^8O	549	»	C^4H^8O	= 549
Каприлевая кислота $C^8H^{16}O^2$ . .	909	»	»	= 455
Водородоэнантиль $C^7H^{14}O$ . . .	861	»	$C^7H^{14}O$	= 861
Лаврокислый эфиль $C^{14}H^{28}O^2$ . .	1657	»	»	= 828
Эфилебутиль $C^6H^{12}O$	916	»	$C^6H^{12}O$	= 916
Лавровая кислота $C^{12}H^{24}O^2$ . .	1419	»	»	= 710

Из наблюдения над приведенными телами видно: 1) хотя полимерные тела в парообразном состоянии занимают равные объемы (т. е. имеют весьма неравный удельный вес пара, пропорциональный весу частицы), но в жидком состоянии имеют весьма неравные удельные объемы. 2) Удельные объемы полимерных тел увеличиваются почти пропорционально увеличению веса пая, потому представленные в одинаковых формулах полимерные тела имеют близкие удельные объемы. По той же причине удельный вес полимерных тел в жидком состоянии почти одинаков. 3) Последнее тем более справедливо в отношении к данной паре полимерных тел, чем ближе их свойства между собой. 4) Если мы изобразим все полимерные тела равными формулами (например, алдегид, паралдегид и металдегид C^2H^4O), то увидим, что соединения, имеющие низшую точку кипения и меньший удельный вес пара, имеют и меньший удельный вес в жидком состоянии, т. е. больший удельный объем, чем полимерные тела с высшею точкою кипения и с большим удельным весом пара. Так, алдегид имеет больший удельный объем, чем уксуснокислый эфиль, эфилебутиль больше, чем лавровая кислота. Но при точке кипения удельные объемы не становятся вполне одинаковыми, как требует правило Коппа.

Ацетон C^3H^6O имеет уд. объем	при	точке	кипения	485
Маслянокислый эфиль C^3H^6O	»	»	»	467
Алдегид C^2H^4O	»	»	»	348
Уксуснокислый эфиль C^2H^4O	»	»	»	336

§ 71. Чтобы видеть соотношение удельных объемов с составом и свойствами, сличим теперь ряд соединений различных тел с одними и теми же элементами. Сличим, например, соединения калия, натрия, магния, бария, меди и эфиля.

Соединения	Меди	Магния	Бария	Натрия	Калия	Эфиля
Безводная окись по формуле $\frac{1}{2}(R^2, O)$ *	40	35	93	70	111	319
Водная окись по формуле RHO . .	—	78	118	121	169	360
Углекислые соединения по формуле $\frac{1}{2}(R^2(CO), O^2)$ . . .	—	90	130	135	191	378
Хлористое соединение по формуле RCl	137	137	175	170	240	450
Сернокислое соединение по формуле $\frac{1}{2}(R^2(SO^2), O^2)$ . .	140	142	163	169	206	430
Азотнокислое соединение по формуле $R(NO^2)O$	—	—	288	240	302	511
Кислое сернокислое соединение по формуле $RH(SO^2), O^2$.	—	—	—	274	359	598

Из этой таблицы можно видеть следующее:

1) Соединения магния и меди имеют меньший удельный объем, чем соответствующие соединения бария и стронция. Удельный объем

* Мы привели все формулы к такому виду, чтобы в них содержался один пай, или эквивалент, металла или радикала R. Потому для всех двуосновных тел мы взяли только половину удельных объемов.

этих последних всегда меньше удельного объема соединений калия, которые имеют, в свою очередь, удельный объем меньше объема соответствующих соединений эфиля.

2) Разность между удельными объемами соответствующих соединений калия и натрия не всегда постоянна. Для хлористых соединений она равна 240—170=70, для водных окисей 48, для окисей 41, для металлов 129, для азотнокислых солей 62, для сернокислых солей 37, для кислых сернокислых солей 85 и для углекислых 56. Точно так же изменчива и разность между соединениями эфиля калия: 210, 291, 208, 209, 224, 239, 187 и между соединениями магния и калия: 103, 91, 76, 237, 64, 101 и между соединениями бария и эфиля: 275, 242, 226, 253, 267, 248.

Впрочем, иногда, как в последнем случае, разность объемов довольно приближенна, так что может быть при известной температуре и будет она одинаковою, но этого мы в настоящее время не можем подтвердить ни одним фактом. Отсутствие этой строгости в отношении удельных объемов соответствующих соединений различных тел показывает неточность закона равноостаточности, послужившего основанием теорий Шродера и Коппа о строении твердых и жидких тел по объемам, как мы уже и видели ранее (§§ 42, 46 и 51).

3) Неточность закона равноостаточности видна также из того, что разность между хлористым и кислородным соединениями одного и того же металла не всегда постоянна. Для меди 137—40=97, для магния 102, для бария 82, для натрия 100, для калия 129, для эфиля 121, для водорода 180—56=124, для ртути 159—62=97, для амиля 772—618=154, для ацетиля 436—296=140, для свинца 150—73=77, для закиси меди 147—78=69, для серебра 165—101=64.

Мы видели подтверждение того же самого (§ 46), когда сличали удельные объемы металлов и их окисей. То же самое видно из сравнения удельных объемов различных солей одних и тех же радикалов.

4) Но и здесь, как в отношении к соединениям различных металлов (см. 1), замечается известный порядок. Так, объем пая окиси (формула $RO^{1/2}$) всегда меньше объема пая (формула RH, O) водной

окиси того же радикала. Объем пая водной окиси меньше объема пая (формула $R(CO)^{1/2}$, O) углекислой соли, который, в свою очередь, меньше объема пая хлористого соединения того же радикала. Это последнее имеет удельный объем, почти равный удельному объему эквивалента сернокислого соединения, который меньше удельных объемов эквивалентов азотнокислых и кислых сернокислых соединений. Порядок по величине объемов эквивалента:

Меньшие объемы

Окиси $RO^{1/2}$ или R^2O

Водная окись RH, O или $R^2H^2O^2$

Углекислая соль $R(CO)^{1/2}$, O или $R^2(CO)$, O^2

{ Хлористое соединение RCl или R^2Cl^2 и
{ Сернокислое соединение $R(SO^2)^{1/2}$, O или $R^2(SO^2)^2$, O^2

Азотнокислое соединение $R(NO^2)$, O или $R^2(NO^2)^2$, O^2

Кислое сернокислое соед. $RH(SO^2)$, O^2 или $R^2H^2(SO^2)^2O^4$

Бóльшие объемы

Точно так же

Меньшие объемы

{ Соединения меди и соединения магния } { Соединения бария и соединения натрия }

Соединения калия

Соединение эфиля

Бóльшие объемы

Итак, в ряду тел есть несколько таких соединений, которые имеют всегда довольно близкие удельные объемы, иногда меньшие, иногда бóльшие. Таковы соединения хлора и сернокислые соединения одного и того же радикала RCl и $\frac{1}{2}(R^2SO^4)$ или соединения натрия и бария с одинаковыми элементами (например, BaHO и NaHO, BaCl и NaCl), соединения магния и меди. Постоянство подобных отношений нам кажется весьма важным, потому что дает вернейшее указание на то, в какой мере удельные объемы зависят от состава или от тех элементов, которые образуют тела.

6) Металлы как соединения радикалов между собою — RR — не подходят под это правило. Так, удельный объем пая меди (Cu=22) меньше удельного объема окиси ($CuO^{1/2}$=40), для магния (объем Mg=44, а $MgO^{1/2}$=35) и бария (объем Ba=116 и $BaO^{1/2}$=93), напротив, объем окиси меньше объема металла. Для натрия объем металла (152) не только больше объема окиси (70), но даже больше объема водной окиси (121) и углекислой соли (135), а объем калия (281) не только больше объемов окиси (111), водной окиси (169) и углекислой соли (191), но даже больше объема хлористого (240) и сернокислого (206) калия. Действительно, каждый металл есть соединение nR+nR, другой металл есть nM+nM. Мы не можем сличать их объемы как не должны сличать объемы RCl и $MO^{1/2}$ или $R(NO^2)$, O и $MH(SO^2)$, O^2, ибо мы сравниваем соединения соответствующие, т. е. заключающие один или несколько тождественных элементов. Так, мы бы могли сличать удельные объемы сплавов избранных нами металлов с одним каким-либо, например с калием: CuK, MgK, BaK, NaK, KK и C^2H^5K. Но мы не знаем объема этих сплавов.

§ 72. Но мы знаем сплавы нескольких металлов. Посмотрим же, подчинены ли они тому же закону постепенности объемов, какой мы видели для рассмотренных выше тел:

Соединения	Cu	Zn	$Bi^{\frac{1}{2}}$	Hg	Sn	Pb
Меди Cu . . .	44,7	—	67	—	69,6 *	81,4
Цинка Zn . .	—	55,0	73	—	79,6	90,2
Висмута $Bi^{\frac{1}{2}}$.	67?	73	90	91	95	102
Ртути Hg . . .	—	—	91	91,9	95,6	107
Олова Sn . . .	69,6	79,6	95	95,6	99,6	107,3
Свинца Pb . .	81,4	90,2	102	107	107,3	114,2

* Из формы таблицы легко видеть, какому соединению принадлежит данная числовая величина объема. Так, число 69,6 означает удельный объем сплава олова и меди по формуле SnCu. Число 44,7 есть удельный объем меди CuCu.

Отсюда видно, что порядок тел по величине объема паев сплавов есть следующий:

Меньший объем
Соединения меди Cu
» цинка Zn
» висмута $Bi^{\frac{1}{2}}$
» ртути Hg
» олова Sn
» свинца Pb
Больший объем

Сравним же удельные объемы других соединений тех же металлов.

Соединения по формуле	Меди Cu	Цинка Zn	Висмута $Bi^{\frac{1}{3}}$	Ртути Hg	Свинца Pb
$RO^{\frac{1}{2}}$	40	45	59	61	73
$\frac{1}{2}(R^2(CO)O^2)$	—	88	—	—	129
RCl	137	—	—	159	150
$\frac{1}{2}(R^2(SO^2)O^2)$	140	145	—	143	151

§ 72а. Из этого мы можем сделать довольно общее и важное заключение: порядок, в каком располагаются тела по удельным объемам соединений одного ряда, тот же порядок сохраняется и для других соединений, если соответствующие соединения имеют не близкие удельные объемы.

Если же удельные объемы соответствующих соединений, например AB, BB, CB . . ., близки, то они будут такими же во всех случаях AX, BX, CX . . ., иногда бо́льшими, иногда меньшими. Назовем первый род соответствующих соединений разнообъемными

в противоположность вторым, или телам близкообъемным, каковы, например, соединения натрия и бария, меди и магния. Натровые и калиевые соединения, равно как кислородные и хлорные соединения, суть разнообъемные, а потому никогда удельный объем натрового и баритового соединения не будет больше удельного объема соответствующего соединения калия, или соединение меди не будет иметь удельный объем больший, чем соединение свинца. Если мы соединим в группы все близкообъемные соединения (например, соединения Na и Ba) и если мы расположим эти группы по величине объемов соответствующих соединений, то получим порядок, в каком находятся все тела по отношению к объемам, т. е. порядок разнообъемных соединений. Существование последних и постоянство отношения, в каком находятся все соединения разнообъемных радикалов, показывает весьма ясно зависимость удельных объемов от химического состава, а существование близкообъемных радикалов и изменчивость порядка в соответствующих соединениях показывает, что, кроме химического состава, и другие условия имеют влияние на величину удельных объемов, но что эти последние влияния обыкновенно гораздо слабее первого влияния. Какие причины оказывают существеннейшее влияние, мы постараемся указать впоследствии, а теперь предлагаем опыт порядка групп разнообъемных (тел) и несколько групп близкообъемных радикалов. Конечно, мы рассмотрим только обыкновеннейшие соединения, т. е. наиболее известные, не отделяя притом органических от неорганических.

§ 73. Больший удельный объем из сравниваемых нами соединений принадлежит соединениям амиля: $R=C^5H^{11}$.

Объем	R	R^2O	RCl	RHO	$R(NO^2), O$	$R^2(CO), O^2$
	1188	1235	772	673	836	1381

Ближе других к ним стоят бензоиловые соединения $R=C^7H^5O$. Это можно видеть из того, что объем:

RCl	RHO	R^2O
719	635	1161,6*

Кроме того, водородное соединение бензоила RH (масло горьких миндалей) имеет удельный объем (633) меньший, чем водородное соединение амиля (703).

Далее следует эфиль. Для его соединений $R=C^2H^5$.

R^2O	RCl	RHO	$R(NO^2)$, O	$R^2(CO)$, O^2
638	450	360	511	756

Что бензойнокислые соединения имеют больший удельный объем, чем эфилевые, можно видеть также из следующих фактов: коричневокислый эфиль, (C^2H^5) (C^9H^7O),O. V=1047, или окись циннамиля и эфиля.

Коричневобензойная безводная кислота, или окись циннамиля и бензоиля (C^7H^5O) (C^9H^7O), O. V=1353.

Эфир, или окись эфиля и эфиля — (C^2H^5) (C^2H^5), O. V=638.

Бензойный эфир, или окись бензоиля и эфиля $(C^2H^5)(C^7H^5O)$, O. V=887.

Удельные объемы соединений ацетиля менее удельных объемов соответствующих соединений эфиля. Для них $R=C^2H^3O$.

R^2O	RCl	RHO
592	436	353

* Удельный объем безводной бензойной кислоты был определен мною. За доставление ее я считаю приятным долгом благодарить гг. Энгельгардта и Тютчева. Я произвел два определения удельного веса безводной бензойной кислоты. Оба были произведены с расплавленным телом при его охлаждении. Тогда оно долго не затвердевало, значит и для него точка плавления выше точки кристаллизации или отвердения. Определения были произведены по способу Реньо, именно в узкогорлых бутылочках. При первом определении (принимая за единицу удельный вес воды при 0°) удельный вес безводной бензойной кислоты получен равным 1,206 при 25,8°; при втором 1,227 при 27,2°. Отсюда удельный объем= 1 412,5 : 1, 216=1 161,6 при 26,5°.

Кроме того:

Окись ацетиля и ацетиля (C^2H^3O) (C^2H^3O), O.	V=692
Окись ацетиля и эфиля (C^2H^5) (C^2H^3O), O.	V=611
Окись ацетиля и тетриля (C^4H^9) (C^2H^3O), O.	V=819
Окись эфиля и тетриля (C^2H^5) (C^4H^9), O.	V=849

Удельный объем соединений радикала азотнокислых солей (NO^2) меньше объема соответствующих соединений ацетиля $R=NO^2$. Для этого радикала R^2 есть тело гипотетическое, полимерное азотноватой кислоте. Действительно, азотноватая кислота имеет двуобъемную частицу NO^2 по аналогии с хлором, водородом, эфилем и другими одноосновными радикалами — радикал азотнокислых солей должен в отдельном состоянии иметь двуобъемную частицу $R^2=N^2O^4$.

Но по предыдущему параграфу мы можем полагать, что удельный вес N^2O^4 будет близок к удельному весу NO^2, а потому можем знать удельный объем R^2. Для рассматриваемого радикала RHO будет азотная кислота: RCl — соединение, полученное из царской водки; $R(NO^2)$, O — безводная азотная кислота; $(C^2H^5)R$,O — азотнокислый эфиль и т. д.

R^2	R^2O	RHO	$(C^2H^5)R$,O	$(C^5H^{11})R$,O
около 380	около 410	259	511	836

Все это показывает ясно, что удельный объем соединений NO^2 меньше удельных объемов соответствующих соединений ацетиля, а следовательно и эфиля.

Затем следуют соединения хлора R=Cl.

R^2	RCl
334	334

Что удельный объем соединений хлора меньше удельных объемов соответствующих соединений эфиля и ацетиля, видно не только из величины хлористых соединений, но также из сравнений следующих тел:

Эфилеацетиль (C^2H^5) (C^2H^3O) должен иметь объем, близкий к объему изомерного ему

Водородобутириля, т. е.	V = 549
Хлористый эфиль (C^2H^5)Cl	V = 450
Эфилеамиль (C^2H^5)(C^5H^{11})	V = 884
Хлористый амиль (C^5H^{11})Cl	V = 772

А что соединения хлора меньше соответствующих соединений азотнокислых солей — об этом можно судить из следующих примеров: (C^2H^5)NO^2 (азотнокислый эфиль) имеет объем 469;(C^2H^5)Cl=450; (C^5H^{11})NO^2=819, а (C^5H^{11})Cl=772, C(NO^2)Cl^2(O^2) (соединение, соответствующее хлористому метилю)=649, а C(NO^2)Cl^2Cl=618. То же можно видеть из сравнения объемов радикалов обоих родов.

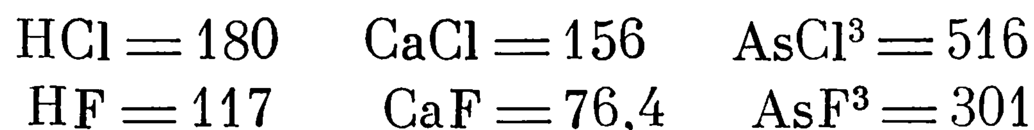
Соединения брома и иода близкообъемны с соединениями хлора, и обыкновенно иодистые соединения имеют несколько больший объем, чем хлористые.

Соединения	R^2	KR	PbR	(C^2H^5)R	Sb^2R^4	Sb^2R^3	AgR
Cl	334	240	150	450	703	530	165
Br	310	286	170	464	753	604	182
J	321	337	233	497	—	—	264

Соединения синерода принадлежат также к этой группе, ибо всегда имеют объем, близкий к объему соответствующих соединений хлора:

Cy^2 = 375	HCy = 239	$C^5H^{11}Cy$ = 752	C^2H^5Cy = 436
Cl^2 = 334	HCl = 180	$C^5H^{11}Cl$ = 772	C^2H^5Cl = 450

Фтористые соединения, напротив того, почти не принадлежат по величине объемов к хлорной группе, потому что представляют всегда меньший объем:



$HCl = 180$	$CaCl = 156$	$AsCl^3 = 516$
$HF = 117$	$CaF = 76{,}4$	$AsF^3 = 301$

Потому-то объем и самого фтора, вероятно, гораздо меньше объема хлора. Так как объем фтористых соединений почти постоянно около на 70 менее объема соответствующих соединений хлора, то, вероятно, объем фтора в свободном состоянии менее объема хлора в свободном состоянии (R^2) на 2×70, т. е. на 140, или равен $334 - 140 = 194$, т. е. почти 200. Вычисляя по этому объему и весу пая фтора его удельный вес, получим $\Delta = \frac{236}{200} = 1{,}18$, т. е. удельный вес фтора (в жидком состоянии) при обыкновенной температуре будет, по нашему мнению, близок к 1,18.

Соединения радикала сернокислых солей имеют объемы меньшие, чем соответствующие соединения хлора *. В соответствие другим соединениям изобразим этот радикал как одноосновный. $R = \frac{1}{2}(SO^2) = S^{1/2}O$. Тогда R^2 будет сернистая кислота, RCl хлористый сульфиль (хлоросерная кислота) $\frac{1}{2}(SO^2, Cl^2)$; $(C^2H^5)R$, O будет сернокислый эфиль, RH,O серная кислота, R^2O безводная серная кислота и т. д.

R^2	RCl	R^2O	RHO
276	255	259	166

Первые два числа показывают, что соединения $\frac{1}{2}(SO^2)$ имеют меньший объем, чем соответствующие соединения хлора, а два последние, что соединения $\frac{1}{2}(SO^2)$ имеют объем значительно меньший, чем объем соответствующих соединений эфиля и ацетиля.

---

* Мы говорили ранее (за 2 параграфа тому назад), что сернокислые соединения близкообъемны с хлорными соединениями, т. е., например, R^2Cl^2 и $R^2(SO^2)O^2$, но теперь мы говорим о соединениях радикала (SO^2), сравниваемых с соединениями радикала Cl, например сравниваем Cl, Cl с $(SO^2)^{1/2}Cl$.

Соединения рассматриваемого радикала имеют объем гораздо меньший, чем объем соответствующих соединений (NO^2), радикала азотнокислых солей, что можно видеть из примеров:

Соединения, где $R = \frac{1}{2}(SO^2)$

R^2	RHO	$(C^2H^5)R$, O	KR, O	BaR, O	AgR, O
276	166	430	206	163	182

Соединения, где $R = O^2$

R^2	RHO	$(C^2H^5)R$, O	KR, O	BaR, O	AgR, O
380	259	511	302	258	244

Соединения калия все близкообъемны с соответствующими соединениями радикала ($\frac{1}{2}SO^2$), заключающегося в сернокислых соединениях.

R=K

RCl	R^2O	RHO
240	221	169

По той же причине объем окиси калия KK,O (221) близок к объему сернокислого кали $K(SO^2)^{1/2}$, O (206). Мы еще ранее видели, что соединения калия имеют объем гораздо меньший, чем объем соответствующих соединений эфиля. Все это утверждает наше мнение о месте, занимаемом калием в ряду радикалов, расположенных по объемам; объем самого металла $R^2=(561)$ значительно больше объема радикала сернокислых соединений (276) и даже радикалов хлористых (334), иодистых (321) и азотнокислых (380) соединений, но, вероятно, меньше объема эфиля C^2H^5, C^2H^5 и ацетиля C^2H^3O, C^2H^3O в жидком состоянии. Это различие объема весьма согласно с большим различием свойств всех предшествовавших радикалов и калия, и здесь мы должны, может быть, видеть пример строгого согласованного свойства и объемов.

Соединения, заключающие двуосновный радикал, находящийся в жидкости голландских химиков ($R^2=C^2H^4$), также принадлежат к этой группе, т. е. они близкообъемны с соответствующими соединениями калия и радикала сернокислых солей $R = \frac{1}{2}(C^2H^4) = CH^2$.

	Соответствующее соединение		
	CH^2	K	$\frac{1}{2}SO^2$
R^2, для этого радикала, судя по аналогии с другими органическими соединениями, будет иметь объем около	275	561	276
RCl или $\frac{1}{2}(R^2Cl^2)$, т. е. жидкость голландских химиков	245	240	255
R^2O метамерна, а потому и близкообъемна с алдегидом, уксуснокислым эфилем и масляною кислотою, которых объем около	310	221	259

Соединения аммония, соответствующие соединениям трех предыдущих близкообъемных радикалов, имеют объем близкий или немного меньший, чем они, что видно из следующего:

	RCl	$R(SO^2)\frac{1}{2}O$	Квасцы	$(RMg)(SO^2)O^2 + 3H^2O$
Соединения аммония $R = NH^4$	218	239	871	658
Соединения калия $R = K$	240	206	855	610
$R = \frac{1}{2}(SO^2)$	255	259	—	—

Итак, К, $\frac{1}{2}(SO^2)$; $CH^2 = \frac{1}{2}(C^2H^4)$ и NH^4 суть близкообъемные радикалы и образуют одну группу.

Другую подобную же группу образуют следующие радикалы: натрий Na, водород H, барий Ba. Действительно, соответствующие соединения бария и натрия, как мы видели ранее, имеют довольно близкие объемы и всегда меньше, чем объемы соединений калия. Водородные соединения относятся сюда же, что можно видеть из следующего:

	RCl	R^2O	RHO	$R^2(SO^2)O^2$	$R(NO^2)O$
R = H	180	113	113	331	259
R = Na	170	139	121	337	240
R = Ba	175	186	118	326	258

Соединения стронция, кальция, серебра, свинца и ртути имеют обыкновенно близкий объем, как между собою, так и в отношении к соединениям предыдущей группы, так что могут составить с ней одну группу близких объемных радикалов:

	RCl	R^2O	$R^2(SO^2)O^2$	R^2S	$R^2(CO)O^2$	$R(NO^2)O$	R^2
R = Na	170	139	337	198	270	240	304
R = Sr	172	152(?)	301	—	254	231	215
R = Ca	156	110	288	—	229	229	158
R = Ag	165	202	363	214	285	244	128
R = Pb	150	146	302	198	259	231	114
R = Hg	159	121	286	180	—	—	92

Хотя соединения всех вышеназванных радикалов близкообъемны, но сами металлы (R^2) имеют довольно различные удельные объемы.

Причину этому мы должны, кажется нам, искать в различии свойств самих металлов, подобно тому как мы это заметили в отношении к калию.

Особую группу близкообъемных радикалов составляют медь Cu, магний Mg, кобальт Co, никкель Ni, железо Fe, марганец Mn и др..

Мы видели в самом начале, что объем соответствующих соединений магния и меди меньше объема соединений бария и натрия, теперь покажем близкообъемность соединений исчисленных радикалов между собою.

	R^2	R^2O	RCl	$R^2(SO^2)O^2$	R^2S
R = Mg	88	68,5	137	283	—
R = Mn	48,0	87,5	—	—	136
R = Cu	44,7	79,7	137	280	130
R = Fe	44,6	около 70	—	318	109
R = Co	42,7	около 70	138	274	—
R = Ni	42,4	73,9	—	—	106

Цинк составляет переход между предыдущею (группа натрия) и только что описанною (группа магния) группою.

	R^2	R^2O	R^2S	$R^2(SO^2)O^2$
R = Pb	114	146	198	302
R = Zn	55	90	152	289
R = Cu	45	80	130	280

Между группою, содержащею магний, и следующими затем группами (с меньшим объемом) переходный член составляют соединения, соответствующие окиси железа:

	R^2	R^2O	R^2S
R = Cu	44,7	79,7	130
R = fe	29,7	64,6	102
R = co	28,5	63,2	—
R = cr	31,2	61	—
R = ni	28,3	71,2	—
R = mn	30,9	71,8	—
R = al	44,1	54,2	—

Следующую группу близкообъемных тел образуют радикалы титан $Ti^{1/2}$, кремний $Si^{1/2}$.

Сравним объемы соответствующих соединений этих радикалов между собою и с соединениями предыдущих групп.

	R^2	R^2O	RCl
R = Na	304	139	170
R = Cu	45	80	130
R = al	44	54	?
R = $Si^{1/2}$	36	72	176
R = $Ti^{1/2}$	29	60	170

Отсюда видим, что титан и кремний образуют близкообъемную группу с глинием, но что хлористые соединения этих радикалов, столь отличные от хлористых соединений натрия, меди и др., не подходят в ряд с последними. В этом можно видеть новый пример значительного изменения объемов с изменением свойств.

§ 74. Из предыдущего, нам кажется, необходимо вытекает то, что мы сказали ранее: величина удельного объема постепенно изменяется с изменением состава или с замещением и с изменением свойств. Заменяя R в RHO, R^2O, RXO, RCl и другие постепенно амилем, эфилем, хлором, магнием, кремнием, мы будем получать тела все меньшего удельного объема.

Но как велико это изменение? Несомненно, что изменение состава всегда оказывает главнейшее влияние, оттого и можно расположить все радикалы, судя по величине удельных объемов соответствующих их соединений. Вот некоторые члены этого ряда:

	Пай радикала	Объем R^2	Объем R^2O	Объем RCl	Объем RHO
C^5H^{11}	444	1180	1235	772	673
C^2H^5	181	—	638	450	360
NO^2	287	380	410	?	259
Cl	222	334	?	334	?
$\frac{1}{2}SO^2$. Сюда также соединения R (кроме K^2), CH^2 и NH^4	200	276	259	255	166
Na. Сюда также соединения (кроме R^2) Ba, H, Sr, Ca, Ag, Pb, Hg	145	304	139	170	121
Mg. Сюда также соединения Mn, Cu, Fe, Co, Ni, fe, ni, mn и др.	76	88	68	137	78

§ 75. Когда мы имеем два таких радикала, которых соответствующие соединения сходственны (например, гомологи или аналоги) и притом разнообъемны, то над ними часто почти подтверждается закон равноостаточности, найденный Шродером и Коппом. Но это не есть общее правило.

Возьмем несколько примеров из ряда неорганических и органических соединений. Калий и натрий придают большей части соеди-

нений близкие свойства. Посмотрим же теперь, насколько изменяется объем соединения при замещении пая натрия паем калия.

В металлах разность объемов K^2 — Na^2=256,7, т. е. разность от замещения одного пая = 128. Для окисей 41; для хлористых соединений 70; для водных окисей 48; для углекислых солей 56; для кислых углекислых солей 32; для сернокислых 39; для кислых сернокислых солей 43; для азотнокислых солей 62; для сернистых солей 63. Мы видим, что величина изменения не постоянна: потому закон равноостаточности не точен до такой степени, чтоб можно было на основании его находить удельные объемы a priori, судя по одному только составу. Проследивши другие примеры, мы увидим много раз подтверждение этого положения.

Соединения магния и калия имеют в величине объемов (для одного пая металлов) разность: в металлах 236, в окислах 76, в хлористых соединениях 103, в сернокислых солях 65, в углекислых солях 102. Точно так же разность между соответствующими соединениями свинца и серебра, железа и цинка и других непостоянна до некоторой степени, как неодинаковы и свойства соответствующих их соединений.

Когда для двух радикалов свойства некоторых соответствующих соединений значительно разнятся, то, хотя бы для других соответствующих соединений и была известна постепенность (хотя и не равноостаточность) в объемах, для этих сходных соединений объемы обыкновенно значительно разнятся и даже весьма часто не подчинены тому порядку, в каком располагаются все другие соответствующие соединения, судя по их объемам. Так, хотя соединения калия (K) близкообъемны с соединениями радикала ($\frac{1}{2}SO^2$) сернокислых соединений, но калий (K^2) не близкообъемен с сернистою кислотою ($SO^2=2(\frac{1}{2}SO^2)$). Действительно, все соединения калия отличаются в равной мере от соединений $\frac{1}{2}SO^2$: одни — представители оснований, другие — кислот, но между ними все же-таки много сходственного. Сравните серную кислоту и едкое кали, окись калия и безводную серную кислоту, безводную серную кислоту и сернокислое кали и т. д.

Но между сернистою кислотою и калием вовсе не существует ни той степени сходства, ни той меры различия, какие заметны для других соединений.

Точно так же кремний и натрий в свободном состоянии и в виде окисей имеют некоторое сходство и в обоих случаях они разнообъемны, вроде того как разнообъемны соединения магния и калия. Но хлористый кремний резко отличается по свойствам от хлористого натрия, и вместе с тем объемы обоих соединений относятся вовсе не так, как объемы других соответствующих соединений. Те были разнообъемные (именно) соединения натрия, имели объем, значительно превышающий объем соответствующих соединений кремния, а хлористые соединения близкообъемны. Посмотрите теперь на объем соответствующих соединений кремния и титана, на соединения, столь сходственные во многих отношениях. Все соответствующие и сходственные соединения кремния имеют несколько больший объем, чем соединения титана. Между кремнием и титаном то же отношение, какое мы видели между калием и натрием.

§ 76. Все сказанное о влиянии свойств показывает еще раз невозможность по одному составу судить о свойствах, или неприменимость и неточность закона равноостаточности. То же самое можно видеть и из рассмотрения объемов органических соединений. Эти последние гораздо менее разнообразятся по свойствам, и обыкновенно свойства их находятся в тесной и легко наблюдаемой связи с составом.

Оттого-то, судя по составу, можно приближенно определить точку кипения органических соединений, чего мы не можем сделать в отношении к неорганическим соединениям, как сознается сам Копп *. Отсутствие этого разнообразия в изменении свойств с изменением состава (с замещением) производит то, что закон равноостаточности во многих случаях применим к органическим соединениям, как мы то видели прежде (§ 51).

Но ничто не дает нам права думать, что одинаковая разность

---

* Kopp. Ann. d. Chim. et Phys., 1856, XLVII, 164.

в составе при какой-либо температуре определяет совершенно одинаковую разность в объемах. Мы видели, что прямое следствие этого положения есть то, что каждый элемент имеет в соединениях постоянный, всюду одинаковый объем. Мы видели, что это не оправдывается строгими данными, а a priori принять этого мы никак не можем. Постараемся привести еще нечто в защиту нашего мнения о том, что 1) по одному составу нельзя заключать об объеме органических тел, 2) что объем какого-либо элемента в различных соединениях различен и 3) что разнообразие это весьма велико.

Для лучшего сообразования с существующими до сих пор исследованиями мы берем все объемы (в следующем параграфе) при точке кипения.

Приведем, кстати, те цифры, какие Копп дает для объемов элементов при точке кипения.

Кислород V=48,7, когда он вне радикала или в типе НН, О; 76,3, когда кислород заключен в радикале.

Водород 34,3, углерод 68,7. Хлор 142,5, бром 173,75. Сера вне радикала или в типе НН, S 141,25, а в радикале 178,75. Азот 14,375, синерод 175,0. Радикал NO^2 206,25 *.

Прежде всего заметим, что сам Копп признает, что объем кислорода, серы и азота различен, смотря по месту, занимаемому ими. Но что может указать нам на то — вне радикала (в типе) или внутри него заключен кислород? Понятие о радикале есть, без сомнения, только прием или наш способ изъяснения реакций, как превосходно выразился об этом Жерар в своей последней части органической химии **.

Исследуя точнее (и выражаясь по способу Коппа), мы увидим, что объем простых элементов многоразличен в различных телах, потому что известный элемент придает телу не всегда вполне одинаковые ствойства. Мы можем видеть, что в различных телах объем

* Последние числа дает Копп в своем последнем исследовании об удельных объемах азота. Lieb. Ann., 1856, C, 19.

** Gerhardt. Traité de Chimie organique, IV, 566. (Жерар умер 19 августа 1856 г.).

элементов (при точке кипения, а тем более и при обыкновенной температуре) не одинаков уже из того, что числа, данные Коппом, вполне удовлетворяя одним телам, недостаточны для других. Так:

	Удельный объем при точке кипения		Разность
	вычисленный по числам Коппа	наблюденный по выводам Коппа	
Вода	117,4	117,37	0,0
Алкооль	391,9	388,3	+ 3,6
Эфир	667,0	663,7	+ 4,3
Алдегид	351,1	348	+ 3,1
Горькоминдальное масло	763,0	740	+23,0
Жидкость голландских химиков	559,8	538	+21,8
Хлористый хлорометиль	422,4	409,1	+19,3
Хлористый амиль	863,6	851	+12,6
Муравьинокислый метиль	399,8	397	+ 2,8
Валерьяновокислый метиль	949,4	932	+17,4
Щавелевокислый метиль	730,9	727	+ 3,9
Щавелевокислый эфиль	1005,7	1044	—38,3
Бензойнокислый амиль	1498,6	1548	—49,4

Объем элементов, вычисленный по объему различных соединений, не одинаков. Для показания этого мы употребляли следующий способ.

Для тела $C^nH^mO^p$, по правилу Коппа, объем равен $nX+mY+$ $+pZ=A$, где X есть объем углерода, Y — объем водорода и Z — кислорода (или хлора). Для определения X, Y и Z должно взять три тела и три уравнения, в которых A есть величина известная.

Положим, дано три тела:

$C^{n_0}H^{m_0}O^{p_0}$, объем его A,

$C^{n_1}H^{m_1}O^{p_1}$ » » B,

$C^{n_2}H^{m_2}O^{p_2}$ » » C.

Имеем три уравнения

$$n_0X + m_0Y + p_0Z = A,$$
$$n_1X + m_1Y + p_1Z = B,$$
$$n_2X + m_2Y + p_2Z = C.$$

Решая три уравнения с тремя неизвестными, получим

$$X = \frac{A\,[m_1p_2 - m_2p_1] + B\,[m_2p_0 - m_0p_2] + C\,[m_0p_1 - m_1p_0]}{n_0m_1p_2 - n_0m_2p_1 + n_1m_2p_0 - n_1m_0p_2 + n_2m_0p_1 - n_2m_1p_0}$$

$$Y = \frac{A\,[n_1p_2 - n_2p_1] + B\,[n_2p_0 - n_0p_2] + C\,[n_0p_1 - n_1p_0]}{n_0m_2p_1 - n_0m_1p_2 + n_1m_0p_2 - n_1m_2p_0 + n_2m_1p_0 - n_2m_0p_1}$$

$$Z = \frac{A\,[n_2m_1 - n_1m_2] + B\,[n_0m_2 - n_2m_0] + C\,[n_1m_0 - n_0m_1]}{n_0m_2p_1 - n_0m_1p_2 + n_1m_0p_2 - n_1m_2p_0 + n_2m_1p_0 - n_2m_0p_1}$$

На этом основании из объема трех соединений углерода, водорода и кислорода можно найти объем каждого из элементов. Сделаем же несколько определений, но станем каждый раз брать только те тела, в которых кислород занимает соответствующие места вне или внутри радикала (придерживаясь тех мнений, какими руководствовался Копп).

Зная, что объем алкооля C^2H^6O при точке кипения есть A=388,3, объем воды H^2O есть B=117,37 и объем феноля или фенолкооля C^6H^6O есть C=649, находим, что X, или объем углерода, есть 65,2, Y, или объем водорода, — 35,1 и Z, или объем кислорода, — 47,1.

Таким образом, мы нашли объем нескольких тел и расположили это в таблице.

	Для алкоголя и феналкооля	Для цимена и нафталина	Для алдегида, горькоминдального масла и ацетона	Для ацетона, куминоля и валераля	Для коричневокислого эфиля, бензойнокислого эфиля и валериановокислого амиля
Даны:					
Удельный объем первого тела A . . .	388,3	1153	348	485	1321
Уд. объем второго тела B	117,37	932	740	1183	1087
Уд. объем третьего тела C	649	—	485	743	1526
Вычисляются:					
Удельный объем углерода X	65,2	—	63,7	77,7	81,2
Удельный объем водорода V	35,1	36,8	36,7	25,6	35,8
Удельный объем кислорода *вне радикала*	47,1	—	—	—	} 0,89
Удельный объем кислорода *в радикале*	—	—	73,8	98,0	

Точно так же для ряда хлористых соединений имеем:

	Для хлороформа, жидкости голландских химиков и двухлороэфилена	Для хлороэфилена, хлористого эфиля и двухлористого трихлороэфилена	Для хлористого амиля, двухлористого хлороэфилена и нафталина	Для хлороэфилена, жидкости голландских химиков и четыреххлористого углерода	Для хлористого хлорометиля, хлористого амиля и жидкости голландских химиков	Числа Коппа
A	532	721	851	721	403	—
B	538	456	664	538	851	—
C	499	894	932	660	538	—
X	89,0	78,0	65,55	61,0	51,0	68,7
У	19,5	31,75	34,56	29,1	42,0	34,3
Z	141,2	141,25	143,09	149,75	134,0	142,5
Объем хлора						

Итак, несомненно, что объем одного элемента, например углерода (X), в различных соединениях различается настолько же, насколько различается объем кислорода в различных соединениях. Словом — объем каждого элемента имеет различные величины, судя по вычислениям, веденным в том предположении, что объем сложного тела равен сумме объемов простых тел, его образующих.

Прибавим ко всему еще то, что рассмотрение объемов неорганических соединении ясно опровергает зависимость объема от одного состава. А мы едва ли можем предполагать, чтоб органические и неорганические соединения были бы подчинены различным законам строения объемов. Напротив того, все нам хорошо известные факты подтверждают мнение о том, что главные законы строения по объемам всех химических соединений совершенно одни и те же. Притом найденный объем элементов не согласуется в большей части случаев с объемом элемента в отдельном состоянии. Так, Копп нашел объем углерода (при точке кипения) = 68,7, а между тем объем алмаза = 21,16, графита = 35,7 и антрацита = 47. Объем пая хлора в соединениях (при точке кипения), по Коппу, = 142,5, а в свободном состоянии 167. Объем пая брали в соединениях при точке кипения = 173,75, а в свободном состоянии при точке кипения = 162,6.

Далее заметим и то, что в некоторых случаях Копп принужден отыскивать объем сложного радикала (например, CN, NO^2, SO^4), а в других объем простого элемента (например, C, Cl, H, O, K) тогда как эти элементы образуют сложные радикалы.

Так был определен объем синерода, а эфиль, амиль, CO и другие были определены по элементам. Объем синерода в соединениях * получился близким к объему синерода в свободном состоянии, и потому Копп полагает, что объем азота в свободном состоянии будет равен объему того же элемента в соединениях. На основании этого Копп вычисляет удельный вес азота в свободном состоянии: $\frac{87,5}{14,375} = 6,08$, т. е. по удельному весу азот принадлежит к металлам. При этом забыто было, во-первых, то, что по исследованиям же

* К о р р. Lieb. Ann. d. Chem. u. d. Pharm., 1856.

самого Коппа очевидно, что не всегда объем тела в соединении равен объему его в свободном состоянии, а во-вторых, то, что по указанию того же исследователя объем азота в различных соединениях имеет различную величину. Действительно, по объему соединений, например хлористого фосфора или мышьяка, или хлористого калия, и по объему хлора в соединениях нет возможности узнать объем фосфора, мышьяка, калия.

Высказывая вновь (§ 51) замечания наши об исследованиях и мнениях Коппа, мы имели единственною целью ограничить (но не уничтожить) понятие о зависимости объемов от состава. Сам Копп в последнее время и в органических соединениях стал признавать невозможность с точностью судить об объеме по одному составу. Над органическими соединениями, как и над неорганическими, тяготеет главный закон того согласования, какое указано Коппом и Шродером. Если б эти законы были единственными, тогда бы по составу можно было с точностью определить объем. Но они видоизменяются другими законами, по которым объемы изменяются с изменениями свойств. Единовременное влияние обоих законов определяет изменение объемов.

§ 77. Сравнение объемов сходственных соединений показало, как мы видели в начале этой главы (§ 65), что для них при увеличении пая увеличивается и объем. Вот одно из средств узнать сходство двух радикалов или тел. Сравните, например, все соединения натрия и калия и вы увидите, что первые имеют меньший пай и меньший объем, чем соответствующие соединения калия. То же должно заметить о соответствующих соединениях хлора и (NO^2) — радикала азотнокислых соединений, эфиля и амиля, водорода и метиля относительно свинца, цинка и меди и др.

Для некоторых сходственных тел это согласование объема с величиною пая простирается до того, что объем изменяется почти пропорционально изменению пая:

$$V : V' = n : n'$$

или

$$\frac{n}{\Delta} : \frac{n'}{\Delta} = n : n',$$

т. е. для них ($\Delta = \Delta'$) удельный вес почти одинаков. Для примера укажем на соединения, соответствующие обыкновенному алдегиду:

	Удельный вес		
алдегида	0,796	водородовалераля . .	0,82
водородопропиониля .	0,79	водородокаприля . .	0,818
водородобутироля . .	0,82	водородорутиля . . .	0,837

Также для алкоолей:

	Удельный вес		
метильалкооля . . .	0,804	амильалкооля . . .	0,817
эфильалкооля	0,799	гексильалкооля . . .	0,833
тетрильалкооля . . .	0,803	октильалкооля . . .	0,83

Удельный вес соответствующих соединений натрия всегда почти немного больше удельного веса соответствующих соединений калия, хотя в объемах замечается противоположное отношение (они значительно различаются, и объемы калистых соединений больше натристых)· ⊙⊙

О составе кремнеземных соединений⊙⊙

§ 104. Как органическая материя {об}условливается присутствием углерода и им изобилует, {так и} минеральное царство {обусловливается} кремнеземистыми соединениями*. В коре земной (нередко) встречаются другие соединения, подобно тому как и в организмах встречаются иногда тела безуглеродные.

Кремний и углерод суть два вещества, весьма близкие между собою в свободном состоянии, что видно особенно из исследований

---

* Потт, Картейзер, Шеле и Бергман в конце прошлого столетия отличили кремнезем от глинозема и извести. Берцелиус в начале нынешнего столетия определил, что в кремнеземе есть особое простое тело и кислород. Смидсон в 1811 г. первый сказал, что многие минералы суть соли кремнекислоты.

Сен-Клер-Девилля, Вёлера и Сенармона *, а между тем большая часть их соединений столь резко отличается, что составляет два противоположных предела известных нам сложных тел. Одни тела, определяя неживую природу, отличают{ся} постоянством, обусловленным содержанием металлов. Другие являются принадлежностью органической живой материи или по крайней мере той части неживой материи (углекислота, органическая часть почвы, каменный уголь и т. д.), которая ведет начало от организмов и служит к их образованию. Соединения углерода большею частью легко разлагаются и содержат водород или азот. Резкое отличие кремнеземистых и углеродистых соединений не мешает, однако, им иметь довольно значительное сходство в некоторых отношениях. Так, например, состав многих соединений, содержащих тот или другой из этих простых тел, изображается формулою:



$$R^{m}M^{n}O^{x},$$

где R есть углерод или кремний, M — водород, азот или металлы; *m*, *n* и *x* — по большей части величины довольно большие, т. е. эмпирический состав сравниваемых тел вообще очень сходен, ибо несомненно сходство металлов с водородом и кремния с углеродом.

Сахар $C^{12}H^{22}O^{11}$**	Полевой шпат $Si^{6}(alK)O^{8}$
Аспарагин $C^{4}(H^{8}N^{2})O^{3}$	Родонит $Si^{2}Mn^{2}O^{3}$
Амиловый спирт $C^{5}H^{12}O$	Везувиан $Si^{5}(Ca^{6}al^{4})O^{10}$
Масло отрубей $C^{5}H^{4}O^{2}$	Лабрадор $Si^{3}(Caal^{3})O^{5}$
Анисовое масло $C^{7}H^{8}O$	Авгит $Si^{2}(CaMg)O^{3}$
	и т. д.

* Wöhler. Pogg. Ann. XCVII, 484; Ann. d. Chim. et d. Phys. (3), XLVII, 116; Chem. Zentralbl., 1856, 140; Compt. rend. XLII, 48. — H. Sainte—Claire Deville., Compt. rend. XLIX, 321; XL, 1034; XLI, 1953; Ann. d. Chim. et d. Phys. XLIII, 31; XIV, 116; Pogg. Ann. XLVII, 484 и особенно Ann. d. Chim. et d. Phys., 1857 (3), XLIX, 62. — Senarmont. Ibid., (3), XLVII, 169; Compt. rend., XLII, 313.

** Припомним, что мы употребляем паи простых тел, предложенные Жераром:

Главный материал всех органических тел составляют четыре элемента. Немногим более число простых тел, образующих кремнеземистые соединения. Органические элементы, равно как и минеральные, образуют чаще всего немногие по числу, но огромные по массе постоянные соединения. Таковы крахмал, клетчатка, белковина, углекислота и в минеральном царстве — полевой шпат, пироксен, слюда, кварц. Среди преизобилования этих соединений попадаются другие, более редкие и случайные. Как минеральные, так и органические тела при известных обстоятельствах легко превращаются в другие соединения.

При этом легко рождаются вопросы: отчего же вещества, столь сходственные по составу и элементам, столь резко отличаются друг от друга по свойствам физическим и химическим? Отчего при малом числе элементов зависит разнообразие в телах того и другого царства?

Многочисленные сведения о составе и строении * органических тел дают некоторую возможность решить эти вопросы по отношению к ним, но недостаток сведений о строении кремнекислых соединений не дает права сделать общее решение указанных вопросов. Все преимущества изучения лежат на стороне органических тел. Ими занимались все лучшие ученые нового времени, начиная с Гей-Люссака до Жерара и Гофмана; их анализ и легок и точен, их продукты обыкновенно резко отличаются друг от друга, паи тел, в них входящие, точно известны, разнообразные воззрения на них соединяются, наконец, мало-помалу в одно целое, лишенное искусственности.

Совершенно противное должны мы сказать о кремнеземистых

O=100, H=6,25, C=75, N=87,5, Si=90,6, K=244, al=57,1, Fe=175, fe=117 и т. д. Если же нам нужно употребить пай Берцелиуса, мы ставим внизу букву *b*: $_b$Si=3 Si, $_b$K=2K, $_b$Al=3al, $_b$Fe=2Fe и т. д. Точно так же пай кремния, по Гмелину, $_g$Si=2 Si=$^2/_3$ $_b$Si. Так же si=$^1/_2$Si.

* Определить строение данного химического соединения значит (в настоящее время) изучить его реакции и показать сходство этого тела по реакциям с другими соединениями.

соединениях, в изучении которых господствует рутина — нет почти вовсе строгого и естественного начала. Эти начала не только не вырабатываются, но даже незаметно и стремление к установлению их.

§ 107. . . . Из этих соображений мы уже можем видеть, что кремнеземистые соединения устроены совершенно не так, как соли обыкновенных кислот, ибо в этих (последних) солях никогда кислота (т. е. безводный окисел) не замещает основного окисла без изменения свойств. Из сказанного выше мы уже можем угадывать, что кремнезем весьма близок к ряду окислов.

Для изъяснения строения кремнеземистых соединений мы старались найти другие соединения, более или менее сходственные с ними, представляющие те особенности, какие мы видели в рассматриваемых нами телах, старались найти место для них в ряду известных нам тел. Мы поступали так, потому что уверены в важности сравнительного способа изучения.

Легче всего бросается в глаза некоторое сходство в составе кремнеземистых и органических веществ и навязывается мысль о подобии их строения. Но одно простое соображение о том, что в органических телах легкое изменение состава влечет большое изменение свойств, уже ясно отличает оба ряда соединений, ибо в кремнеземистых соединениях весьма часто значительнейшее изменение состава почти не изменяет свойств.

Из ряда неорганических соединений (солей) ближе всего к кремнеземистым соединениям стоят соли борной и фосфорной кислот. Это довольно общеизвестное мнение вполне оправдывается множеством данных.

§ 114. Итак, кремний относится к другим металлам, как глиний относится к магнию, как кальций относится к калию. Чаще всего и сходственные соединения названных пар металлов не образуют между собою определенных соединений, даже трудно соединяются, ибо сходствуют между собою. Как магнезия соединяется с глиноземом, так сернокислое кали соединяется с сернокислою магнезиею или с сернокислым глиноземом, так хлористый натрий соединяется с хлористым глинием, так фтористый водород образует соединение

с фтористым кремнием. Так же точно глинозем соединяется с кремнеземом, с кали и другими окислами. Изредка Ca^2O замещает K^2O, al^2O замещает Mg^2O, редко и Si^2O замещает al^2O или вообще M^2O. Замещение легче происходит между Ca^2O и Mg^2O, чем между Ca^2O и K^2O или Ca^2O и al^2O, так точно если и замещается кремнезем окислами, то легче всего глиноземом al^2O. Словом, силиций есть металл и его окисел сходствует с окислами металлов и ближе всего с окислами глиния и железа.

Сравните все соединения кремнезема и вы найдете соответствующее соединение глинозема. Сами металлы несколько сходственны, а их хлористые соединения, окислы, гидраты окислов, алюминаты и силикаты столь близки, что полагать между ними черту решительно невозможно, как невозможно строго и резко отличить металлы щелочей и земель и их соединения.

Как глинозем, так и кремнезем при известных условиях растворимы в воде, а в других условиях не действуют на них и сильнейшие кислоты. Обе земли более или менее легко соединяются и со щелочами и с сильными кислотами. Оба сравниваемые окисла трудноплавки и не только принадлежат к одной кристаллической системе, но и имеют близкие углы. Действительно, нам кажется довольно замечательным то, что угол главного ромбоэдра корунда в средних краях есть 93°56′ *, т. е. почти 94°, а угол главного ромбоэдра кварца в конечных краях есть 94°15′.

Итак, кремний есть гибридный радикал (металл), могущий образовать стехиометрические соединения и как изоморф замещать наиболее сходственные радикалы.

Радикал фосфорной кислоты, сходствуя с кремнием по своему гибридному характеру, отличается от него своею сложностью и тем, что не имеет весьма близких к себе других радикалов, а потому и не вступает в изоморфное замещение или по крайней мере столь трудно вступает (как Si с Ca или K), что до сих пор подобные соединения не наблюдались. . .

---

* К о к ш а р о в. Материалы для минералогии России, I, стр. 26.

§ 121. Теперь нам возможно ответить на вопрос, сделанный в начале чтения: чем существенно отличаются сходственные во многих отношениях углеродные и кремнеземные соединения, органические и минеральные?

В органических веществах входит много водорода, заменяемого в минералах трудно летучими металлами; в телах органических несомненно существование сложных радикалов; в кремнеземистых соединениях нет нужды признавать их, как нет нужды признавать их во многих окислах. Последнее отличает кремнеземистые соединения от фосфорнокислых и от солей серной, азотной и других кислот. Разнообразие органических тел, при небольшом числе элементов, изъясняется сложными радикалами, т. е. разнообразием расположения частей, что доказывается изомерностью. Разнообразие кремнеземистых соединений должно объяснять только количество и качество входящих элементов.

Насколько сходственны между собою все окислы, настолько сходствуют между собою и все кремнеземистые соединения.

(Рукопись)

3 k

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ СТАТЬИ «ЧАСТИЧНОЕ СЦЕПЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

[380] Произведение из 2F на вес химической частицы P я называю частичным сцеплением M:

$$M = P \cdot a^2 \cdot dg.$$

Вводя вес химической частицы в изучение сцепления жидкостей определенного химического состава, я имел в виду определить зависимость между весом частицы и сцеплением, подобно тому как найдена зависимость между весом частицы и удельным весом пара, теплоемкостью, удельным весом жидких тел и т. п. Между весом частицы и мерою их взаимного притяжения, без сомнения, должно

существовать строгое отношение, которое и будет, несомненно, открыто, когда соберется достаточное число наблюдений и когда теория сцепления будет еще более разработана. Собрание материала, необходимого [381] для этого, составляет предмет моих настоящих занятий, и здесь предлагаются первые их результаты.

[557] Для начала выбраны были мною органические соединения, особенно гомологи, для которых законность в физических свойствах открывается столь легко. . .

[576] . . . Замечу, что в предлагаемой таблице паи P взяты по Герару, т. е. C=12, H=1 и O=16. . .

[578] Сравнение вышеприведенных чисел привело к следующим заключениям:

1) Величина частичного сцепления гомологических жидкостей увеличивается почти пропорционально увеличению пая, так что разность в составе на $n \times CH^2$ [579] условливает разность в частичном сцеплении около $n \times 70$. Это правило оправдывается над алкоголями, кислотами и эфирами жирного ряда и над альдегидами ароматического ряда. Этот закон, впрочем, не совершенно точен, а только приблизительный, — как и все законы, до сих пор известные в физической химии. Что он не абсолютно точен, видно из того, что разности между величинами частичного сцепления гомологов изменяются не в пределах наибольших вероятных ошибок.

2) Частичное сцепление метамерных тел. . ., наблюденных мною, мало отличается, но для полимерных тел (как уксусная кислота и молочная) оно сильно различается.

3) Частичное сцепление сложных тел неравно, даже не приближается к сумме частичного сцепления элементов, потому что одна и та же разность в составе (например, на несколько паев углерода), при различии химического отправления сложных тел, иногда влечет положительную, иногда отрицательную разность в величинах частичного сцепления. . .

[580] 4) Зависимость между коэффициентом сцепления, удельным весом и паем не может быть выражена функциею вида:

$$a^2 = \text{const} \cdot p^n \cdot (dg)^m,$$

где n и m могут быть положительными или отрицательными, целыми или дробными. Если бы подобная функция выражала зависимость между a^2, P и dg, то при равном P, с увеличением dg, или бы постепенно увеличивался или бы последовательно уменьшался a^2, но на самом деле коэффициент сцепления в этих обстоятельствах то увеличивается, то уменьшается и притом без всякой последовательности...

[581] Я испытывал выше упомянутую формулу, желая знать, не есть ли сила сцепления следствие только веса частиц и плотности тела (т. е. расстояния и веса частиц). Ведь Вертгейм принимает же, что E — упругость металла — зависит только от удельного его веса и пая:

$$E = \mathrm{const} \cdot \left(\frac{dg}{p}\right)^{\frac{7}{3}}.$$

Избирая сцепление жидкостей предметом своих занятий, я именно и полагал, что оно подчинено подобному же закону. Продолжая исследования этого предмета, я имею в виду прежде всего собрание данных. Мера сцепления тел, без сомнения, есть свойство более характеристическое, чем, например, точка кипения, а мы имеем до сих пор весьма мало данных о нем. Впоследствии, вероятно, откроется зависимость между сцеплением и многими другими физическими свойствами, например удельным весом, расширением, теплоемкостью, скрытою теплотою [582] и т. п. При развитии молекулярной механики мера сцепления должна войти как необходимое данное при решении большинства вопросов.

(«Горный журнал», ч. 1, 1860, стр. 380—381, 557—582)

4k

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ВТОРОГО ИЗДАНИЯ КНИГИ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

август 1863 г.

Из Предисловия автора

[IV] Паи, употребленные мною, отнесены к водороду и суть:

H = 1	K = 39
Cl = 35,5	Na = 23
Br = 80	Ca = 20
J = 127	Ba = 68,5
O = 16	Fe = 28
S = 32	Zn = 32,7
N = 14	Sn = 58,8
P = 31,2	Pb = 103,5
As = 75	Cu = 31,7
C = 12	Hg = 100
B = 11	Ag = 108
Si = 14	Pt = 98,8

Из Введения

[V]... Общепринятые в неорганической химии паи основаны на весьма многих началах. Для одних тел паем называют количество элемента, входящее в низшую степень окисления (например, так найден пай N, C, Fe, Mn), этой низшей степени окисления придали общую формулу RO (например, NO, CO, FeO, MnO); для других определили пай на основании изоморфизма (так, например, нашли пай меди, глиния); для третьих элементов, по недостатку многих степеней окисления и по отсутствию изоморфизма их соединений с хорошо известными другими соединениями, до сих пор не могли утвердить пая: и на тех или других, более или менее шатких основаниях принимали те или другие паи. Так

было с кремнием, с висмутом, сурьмою и др. Выходя из понятия о частице как из основного, легко достичь общего решения вопроса о паях элементов. *Пай элемента* — или вес его химического атома, как называют многие, — *есть наименьшее количество элемента, входящее в частицы его соединений* (Жерар, Каницаро).

[VI]... Следовательно, истинный пай (атом, т. е. наименьшее количество, входящее в частицу) углерода весит не C = 6, а $C^2 = 12$; пай кислорода $= O^2 = 16$, пай серы $= S^2 = 32$. Эти измененные паи часто обозначают $\text{Ꞓ} = 12 = C^2$, $\text{Ꝋ} = 16 = O^2$, $\text{Ş} = 32 = S^2$, для того чтобы отличить эти новые паи от старых. Но мы вместе со многими другими, принимая новое значение для паев, удержим обыкновенные знаки, т. е. H = 1, O = 16, C = 12, S = 32, Cl = 35,5. Идя указанным путем, найдем, что [VII] пай Cl = 35,5, N = 14, P = 31 и т. д. Паи, принятые в этом руководстве, перечислены в начале книги*.

---

* Следуя принципу, высказанному выше, Каницаро (1858) весьма последовательно изменил паи многих металлов, подобно тому как Жерар изменил паи кислорода и углерода. Например, судя по тому, что в частицах (летучих) кремниевых соединений всегда заключаются два пая кремния (например, Si^2Cl^4, $C^8H^{20}Si^2O^2$, где Si = 14), в ртутных — два пая ртути (например, каломель Hg^2Cl, сулема Hg^2Cl^2, меркурэтил $Hg^2C^4H^{10}$, где Hg = 100), в цинковых — два пая цинка и т. д., должно за пай ртути принимать 200, за пай кремния 28, за пай цинка 65,5 и т. д. Преимущество этого изменения в паях состоит не только в его последовательности, но и в том, что, принимая его, мы имеем общий закон для всех твердых простых тел и для многих сложных тел: произведение из веса частицы на теплоемкость, деленное на число паев, равно постоянной величине, изменяющейся около 6 и 7. Вот одно из следствий строгого проведения понятия о частице. Вполне согласный со многими изменениями, предлагаемыми Каницаро, я не решился ввести их в курс органической химии, особенно потому, что их место в неорганической химии. Притом эти изменения столь недавно обратили на себя внимание, что не успели войти в общее употребление. Более подробное изложение самого принципа и следствий, из него выводимых, я постараюсь изложить в приготовляемой мною теоретической химии.

Из первой главы

Общие свойства органических соединений

[51] Химия не должна ограничиваться одним изучением изменений в составе тел, потому что одним этим путем нельзя решить основного вопроса химии о причине химических реакций. Достаточно указать на те многочисленные факты, которые показали, что физические условия часто совершенно изменяют ход реакции. Так при изменении условий металептический хлор действует как типический. Сверх того, физические свойства и признаки тел, служа для их отличия, играют большую роль и при реакциях, как то показал еще Бертоле. Эти причины создали тот отдел науки, которому придали название физической химии. Предмет ее, как и предмет самой химии, состоит не только в описании физических свойств и в их систематике, но и в изучении того изменения в свойствах, которое происходит вследствие реакций, и в определении тех причин, которые определяют и ход реакций и ход изменения в свойствах. Этот отдел знаний нельзя считать приложением химии к физике, подобно тому как зоохимия и фитохимия суть приложения химии к физиологии животных и растений, потому что без физического отдела химия не может существовать, как физиология не может обойтись без химии.

Физическая химия как недавняя наука достигла еще немногих общих выводов, но значение ее видно уже из того, сколько внесла она в понятия о частице и о гомологах, а эти оба понятия составляют наиболее прочную основу современных успехов химии.

[71] ... Выходя из того принципа, что причина химических реакций состоит в физических и механических свойствах частиц, должно подвергать всестороннему изучению те явления, в которых яснее всего проявляются эти свойства. Удельный вес тел, отношение [72] их к теплоте, сцепление, коэффициент сжатия (или упругости), подвижность жидкостей, кристаллическая форма, световые отношения и многие другие свойства тел должны на-

ходиться в более или менее прямом взаимном отношении и зависеть от веса частиц и состава их. Но многие из этих свойств еще столь мало изучены, их взаимная связь столь мало известна, что время более или менее полного и общего решения вопроса должно полагать еще весьма отдаленным; а потому не станем останавливаться на некоторых теоретических построениях, служащих для уяснения отдельных вопросов этой части науки.

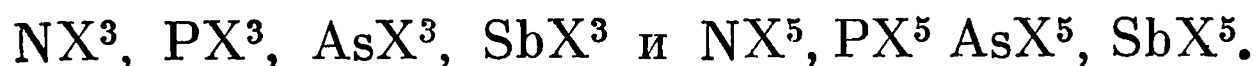
Из восьмой главы

Углеродистые водороды и металлоорганические соединения Теория пределов

[360] ...Сравнивая летучие хлористые соединения нескольких простых тел, видим, что в них заключается неодинаковое число паев хлора. Двум объемам соответствуют: Hg^2Cl; Hg^2Cl^2; PCl^3; $AsCl^3$; $BoCl^3$; Sn^2Cl^4; Si^2Cl^4; Al^4Cl^6 и т. п.

[361] Некоторые из этих соединений способны или прямо или косвенным путем переходить в высшие соединения. Например, Hg^2Cl переходит в Hg^2Cl^2, PCl^3 в PCl^3O и PCl^5 и т. д. Таким образом, для каждого простого тела существуют известные, более или менее постоянные пределы, в каких оно соединяется с хлором. Те же самые пределы существуют и для металлоорганических соединений. Если получится соединение, не достигшее этого предела, то оно способно прямо соединяться с хлором, бромом, кислородом, серою и т. д. Количество присоединяемых простых тел определяется теми же пределами, о которых говорено выше.

[362] ... Азот, фосфор, мышьяк, сурьма (и, по-видимому, висмут) имеют два предела:



$$NX^3,\ PX^3,\ AsX^3,\ SbX^3 \text{ и } NX^5, PX^5\ AsX^5,\ SbX^5.$$

Азотистые соединения NX^3 (например, NH^3) не окисляются и не соединяются с хлором, как это свойственно PX^3, AsX^3 и всего больше SbX^3, но зато NX^3 прямо соединяются с HCl, HJ, $(C^2H^5)J$, кислотами и т. п. Такие соединения, очевидно, будут принад-

лежать типу $NX^5 = NX^3HCl$ и т. п. Ту же способность соединяться с HCl, C^2H^5J и т. п. имеют и многие соединения типов PX^3, AsX^3, SbX^3.

[385] . . . гомологи болотного газа C^nH^{2n+2} не имеют способности к прямому соединению, а потому их должно рассматривать как *предельные*, т. е. насыщенные соединения. Они способны только к замещениям. Другие углеродистые водороды, заключающие менее водорода C^nH^{2n-2m}, напротив того, *все* способны к прямым соединениям, потому что не достигли углеродного предела, как какодил не достиг предела мышьяковых соединений. Излагая историю этих углеродистых водородов, мы увидим много фактов, подтверждающих это.

Вышесказанное составляет основное начало *теории пределов* ор[386]ганических соединений. Сущность этой теории может быть изложена в следующей форме:

1) Пределом для углеродистых водородов служат соединения, имеющие состав C^nH^{2n+2}. Остальные имеют меньше водорода, они не достигли предела; углеродистые же водороды, заключающие больше водорода, чем в C^nH^{2n+2}, неизвестны.

2) Те углеродистые водороды, которые достигли предела, имеют способность чрез замещения образовать целый ряд производных. Продукты металепсии их суть: $C^n(H, Cl, J, NO^2, Br)^{2n+2}$, например $C^nH^{2n+1}Cl$, $C^nH^{2n-1}Cl^3$ и т. п. Означая через X все одноатомные остатки, способные замещать водород углеродистого водорода, получим общую формулу всех производных предельных углеводородов: C^nX^{2n+2}, где X может быть замещено паями H, Cl, Br, J, NO^2, HO, C^2H^5, CH^3 и т. д. Производные предельных углеводородов C^nX^{2n+2}, так же как и сами они, не способны к прямым соединениям, а подвергаются только замещениям. Потому-то, например, иодистый этил $C^2H^5J = C^nX^{2n+2}$ не способен к прямым соединениям с различными X. Если он соединяется, например, с (Hg^2), с $N(C^2H^5)^3$ и т. п., то только потому, что эти последние сами не достигли своего предела и стремятся чрез соединение с различными веществами достичь его.

3) Способность углеродистых водородов, не достигших до предела C^nH^{2n-2m}, вступать в прямые соединения распространяется и на их производные. Так, например, с бромом соединяется не только этилен C^2H^4, но и бромоэтилен C^2H^3Br, не только нафталин, но и продукты его металепсии. Иодистый алил и сам алил C^3H^5J и C^6H^{10} не достигли предела, а потому способны соединяться с галоидами и др., образуя, например, $C^3H^5Br^3$, $C^6H^{10}J^4$.

4) Соединения C^nX^{2n-2m}, не достигшие предела, соединяясь с различными веществами, приближаются к пределу или даже достигают его. Так, этилен и его гомологи C^nH^{2n} не достигли предела. Соединяясь с Cl^2, Br^2, Cy^2 и т. д., они достигают предела C^nX^{2n+2}, потому что образуют $C^nH^{2n}Cl^2$, где сумма паев $X = 2n + 2$. Нафталин $C^{10}H^8$, соединяясь с галоидами, образует $C^{10}H^8Cl^2$, $C^{10}H^8Cl^4$ и т. п. и тем приближается к пределу C^nX^{2n+2}.

[389] ... 8) Таким образом, все органические соединения разделяются на предельные, состав которых есть C^nX^{2n+2} (жирные углеводороды, т. е. болотный газ и его гомологи, жирные спирты, гликоли и т. д., жирные и др. предельные кислоты), и на соединения, не достигшие предела. Эти последние, судя по тому, насколько не достигли до предела, относятся к разным стадиям. Первая стадия C^nX^{2n} (этилен и его гомологи, алиловые соединения, акрилевый порядок, итаконовая, фумаровая кислоты и т. д.), вторая стадия C^nX^{2n-2}, третья C^nX^{2n-4}, четвертая C^nX^{2n-6} и т. д. К этой последней относятся ароматические спирты и кислоты.

(«Органическая химия», изд. 2, СПб., 1863, тип. «Общественная польза», стр. IV, V—VI, 51, 71—72, 360—362, 385—386, 389)

L

ИЗ РАБОТ О НЕОПРЕДЕЛЕННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ В СВЯЗИ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ

(1864—1887 гг.)

11

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ «РАССУЖДЕНИЕ О СОЕДИНЕНИИ СПИРТА С ВОДОЮ», ПРЕДСТАВЛЕННОЙ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ

(1 декабря 1864 г.). 1865 г.

Из Введения

[3] Неопределенные химические соединения изучены весьма мало сравнительно с тем важным значением, какое они имеют в ряду сложных тел. Сходство первых с определенными химическими соединениями несомненно из перемены в свойствах, происходящей при образовании тех и других, даже в парообразном состоянии. Многие точные законы уже известны относительно так называемых определенных соединений, и есть поводы думать, что основной закон паев, проявляющийся не только в момент образования новых определенных соединений, но имеющий свое значение и для состояния химического равновесия, что этот закон принимает участие и в образовании даже таких характерных неопределенных соединений, как растворы. Одним из главных поводов к тому служит давно высказанное мнение, что при образовании растворов наибольшее изменение в свойствах происходит при пайном отношении между количествами веществ, составляющих раствор. Исследования преимущественно относились к изменению объемов, происходящему при образовании растворов. Юр, Рудберг и Копп особенно содействовали утверждению этого мнения в науке. Если бы это мнение, —

с совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением, — было доказано, то это совпадение могло бы послужить основанием для изучения законов образования неопределенных химических соединений. Между тем справедливость этого мнения нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно из исследований этого рода не выдерживает критики или по неполноте данных, или по отсутствию указаний на методы наблюдения, или по малой степени точности наблюдений. Есть даже такие исследования, как Бинó, над раствором воды и серной кислоты, которые прямо отвергают справедливость мнения о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением. Первая цель предлагаемой работы есть собрание фактов, которые могли бы служить для положительного или отрицательного ответа на рассматриваемый вопрос. Для этой цели выбран был на первый раз раствор — воды и спирта. . .

[4] В предлагаемом теперь исследовании я стараюсь избежать всяких теоретических соображений о природе растворов, по недостатку возможно точных данных, предел погрешности которых был бы известен. Считаю, впрочем, не лишним заметить, что рассмотрение совокупности ныне известных фактов, относящихся к неопределенным химическим соединениям, приводит меня к убеждению о том, что определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений, что более полное изучение последних отразится в теоретических воззрениях на всю совокупность химических сведений. Собрание материалов, нужных для решения вопроса о неопределенных соединениях, составляет задачу моих работ, которых первый пример и предлагаю в этом сочинении. . .

Из главы четвертой

О наибольшем сжатии, происходящем при взаимном растворении безводного спирта и воды

[79] Сравнивая определения разных наблюдателей и принимая во внимание наибольшую погрешность их наблюдений, можно вывести, что наибольшее сжатие происходит при 44—49 процентах веса

спирта. На основании этого, желая с возможной точностью определить состав той смеси спирта и воды, которой при разных температурах соответствует наибольшее сжатие, я исследовал смеси, содержащие от 40 до 50 процентов безводного спирта. Это исследование состоит из двух главных частей: приготовления смесей и определения их удельного веса. Опишу первое, второе изложено во второй главе. . .

[95] Итак, предположение о совпадении наибольшего сжатия с 46% при всех температурах не ведет к разноречию между фактами и вычислением, основанным на этом допущении, а потому может быть допущено.

Принять же это совпадение должно потому, что величина сжатия значительно изменяется с температурой и, несмотря на это изменение, точка наибольшего сжатия не изменяет своего места. Невозможно приписать такое явление какой-либо другой причине, кроме образования более прочного соединения, чем [96] все прочие. Эта прочность легко объясняется из аналогии между составом того раствора, которому свойственно наибольшее сжатие, и составом так называемых определенных химических соединений. Как раствору с наибольшим сжатием, так и определенным химическим соединениям соответствует простое пайное отношение. Совпадение с простым пайным отношением состава того спирта, при котором происходит наибольшее сжатие, доказывается синтезом не менее строгим, чем обыкновенный химический синтез и анализ. . .

Положения

Для развития механической теории химических явлений необходимо прежде всего изучить неопределенные химические соединения, влияние масс и явления, сопровождающие химические реакции.

Можно отличить только механическое смешение от молекулярного, а подразделять последнее на химическое и физическое неосновательно.

Образование определенных химических соединений есть частный вид молекулярного смешения.

Неопределенные химические соединения, например растворы, нельзя резко отделить от определенных, или так называемых истинных химических соединений.

Кремнеземистые соединения не суть соли, а относятся к окислам точно так же, как сплавы к металлам.

Химия не дает поводов придавать реальное значение атомическому способу исследования молекулярных явлений.

Понятие о пределе химических соединений или современное понятие об атомности элементов может быть рассматриваемо как развитие типического воззрения Жерара.

Различный характер водорода в соединениях зависит прежде всего от тех элементов, с которыми он связан.

Понятие о водяном остатке HO (водород 1, кислород 16) настолько же реально, насколько и понятие об метиле CH^3 (углерод 12), хлоре и т. п.

Присоединение кислорода имеет двоякий характер.

До сих пор для органических соединений хорошо известен только один вид присоединения и выделения углекислого газа, а их может быть по крайней мере два.

(«Рассуждение о соединении спирта с водою», представленное Д. Менделеевым, СПб., 1865, тип. «Общественная польза», стр. 3—4, 79, 95—96)

21

О НЕКОТОРЫХ ТАК НАЗЫВАЕМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ *

Грем (1834—1836), исследуя водные соединения, отличил разные формы присоединения воды, преимущественно на основании большей или меньшей способности ее отделения и замещения другими окислами и солями, т. е., говоря языком, ныне употребляемым, по способности

* Предлагаемая статья составлена из двух сообщений: одно из них, относящееся к аммиачным соединениям, было представлено в марте 1870 г. Русскому химическому обществу (см. Ж.Р.Х. Общ., 1870, стр. 91), а другое в августе 1871 г. на Киевском съезде естествоиспытателей (см. Ж.Р.Х. Общ., 1871, стр. 249).

водорода, содержащегося в присоединенной воде, вступать в реакции двойного разложения. Установленное им различие истинных гидратов и соединений с кристаллизационною водою не было вполне резко. Он установил между ними промежуточную форму присоединенной воды, а именно: ввел понятие о соляной (salinische Wasser) * воде, способной заменяться солями.

Для примера достаточно следующего указания, взятого из исследования Грема:

H^2OSO^3	содержит только основную воду, заменяемую основаниями.
$H^2OSO^3(H^2O)$	содержит, кроме того, соляную воду, заменяемую солями, гидрат, способный кристаллизоваться.
$H^2OSO^3(K^2SO^4)$	есть соль, представляющая такую замену.
$ZnOSO^3$	неполная соль, подобно тому как метафосфорная кислота есть ненасыщенная фосфорная кислота.
$ZnOSO^3(H^2O)$	есть соль полная, содержит соляную воду, удерживаемую при 410° F.
$ZnOSO^3(OH)6H^2O$	содержит, кроме того, кристаллизационную воду, легко выделяемую.
$ZnOSO^3(K^2SO^4)6H^2O$	есть соль, в которой соляная вода замещена сернокалиевою солью.

Эти понятия дошли без дальнейшей выработки, хотя отчасти и в других выражениях** до нашего времени. Но в настоящее время то различие, которое первоначально было не резко, сделалось почти абсолютным, в особенности вследствие допущения понятия о так называемых молекулярных соединениях. Такими соединениями склонны называть многие, все те соединения, которые не переходят в пар без разложения, т. е. те, для которых температура кипения выше, чем

---

* Pogg. Annalen, 1836, том 38, стр. 123 ⊙.

** Erlenmeyer. Berl. Ber., 1869—289 ⊙.

температура разложения. Такое определение не выдерживает даже слабой критики, потому что в этом смысле и окись ртути, и серная кислота, и нашатырь, и пятихлористый фосфор, двухлористая медь, даже все соли должно будет причислить к числу молекулярных соединений. Такое понятие столь искусственно, что может быть пригодно только для односторонних спекулятивных представлений. Большинство минеральных гидратов в этом смысле должно быть рассматриваемо как молекулярные соединения, тогда как некоторые, с ними вполне аналогические, взойдут при этом в другой разряд веществ. Естественность тогда нарушится до крайних пределов. Этот взгляд потерял и последнюю опору, когда Вюрц* показал, что пары PCl^5 при низких давлениях и температурах находятся в состоянии диссоциации, как пары воды при 1200°. Во внимание к недостаткам вышеприведенного воззрения многие химики, как, напр., Вюрц, считают атомными, т. е. не молекулярными соединениями все те, которые способны к реакциям двойного разложения, подразумевая, конечно, при этом под молекулярными такие, которые к ним неспособны, и имея при этом преимущественно в виду соединения с кристаллизационною водою.

Заменяемость части кристаллизационной воды солью, доказанная Гремом, говорит ясно против возможности отличить молекулярные соединения от атомных при посредстве явлений замещения. Мы увидим далее тому новые доказательства, а из предшествующего следует, что из обычных представлений о различии атомных соединений от молекулярных невозможно вывести ни одного сколько-либо строгого и ясного отличительного признака и мне в этом предварительном замечании остается упомянуть только о попытке Ратке ** преодолеть представляющиеся здесь трудности. Сущность того, что он предлагает, видна из следующих его слов: «вещество можно рассматривать как простое сопоставление частиц только тогда, 1) когда составные его части слагаются непосредственным присоединением

* Berlin. Berichte, 1869 — 162 ☉.

** Berlin. Berichte, 1869 — 703 ☉.

при таких условиях (температуры и проч.), при которых эти составные части сами по себе постоянны, если уже раз образованы, 2) и когда эти составные начала притом сохраняют свои химические свойства». Поэтому он признает тетрааммониевые соединения критерием пятиатомности азота, потому что гидрат не может быть получен из триамина и спирта. В этом же смысле он признает и железистосинеродистые соединения как немолекулярные. Можно было бы только ждать при этом примеров настоящих молекулярных соединений. Если определение, сделанное Ратке, верно и точно, то молекулярных соединений нет, потому что химические свойства изменяются, как известно, даже чрез простое растворение, или же под словом химические свойства должно подразумевать какое-то неопределенное и несуществующее понятие.

Главным поводом, если не единственным, к установлению понятия о молекулярных соединениях служат солеобразные вещества, содержащие в себе кристаллизационную воду или способные взаимно соединяться в так называемые двойные соли. Поныне не существует, за немногими исключениями, никаких обобщений для объяснения образования таких соединений, и коль скоро встречаются исследователю такие соединения или другие, легко образующиеся из составных частей и легко разрушающиеся на них, он называет их молекулярными, особенно тогда, когда образование их не предугадывается существующими ныне представлениями о природе тех элементов, которые входят в состав соединяющихся веществ. Поэтому называют молекулярными соединениями и $KClJ^4$, и $H^2S^2O^7$, хотя не считают за такие ни $KClO^3$, ни $K^2Cr^2O^7$, ни множество других аналогических с ними.

Шаткость понятия о молекулярных соединениях я думаю в предлагаемой статье сделать очевидною двумя способами. Сперва я обращаюсь к соединениям солей с аммиаком и на основании как известных, так и мною наблюденных явлений доказываю подобие их с соединениями, содержащими кристаллизационную воду. А известно, что многие из этих аммиачных соединений очень прочны и вступают в резкие химические реакции, а потому к разряду молекулярных

соединений их отнести не следует. Правда, есть и такие соединения аммиака с солями, которые очень непрочны, но я с самого начала доказываю, что между этими последними и прочными нет повода признать существенного различия, как нет повода считать непрочную углеглиноземную соль отличною по природе от более прочной углемагнезиальной соли. Этот отдел составляет первую часть статьи. Вторая часть посвящена указанию возможности обобщения сведений о содержании кристаллизационной воды в солях, исходя из тех понятий о замещениях и о пределе соединений, которые лежат в основе обобщений о составе солей, оснований, кислот и их гидратов. В этом отделе я стараюсь так подчинить накопившийся материал сведений о кристаллизационной воде тем понятиям, которые лежат в основании предложенного мною закона о периодической зависимости между свойствами элементов и их атомным весом. ⊙ Если мои соображения будут признаны справедливыми, то между гидратами и соединениями с кристаллизационною водою должно видеть только такое различие, как между различными степенями замещения, напр. как между C^2H^6, C^2H^5Cl, $C^2H^4Cl^2$... C^2Cl^6 или как между бензолом C^6H^6, оксифенолами $C^6H^4(OH)^2$ и пирогаллолом $C^6H^3(OH)^3$. Различие прочности зависит, по моему мнению, в обоих рядах от одних и тех же причин.

Воззрения на природу обширного ряда соединений, заключающих соли и аммиак, основываются исключительно на признании атомного характера в этих соединениях. В них стремятся доказать или содержание аммиака, заменяющего, как полагал Кен, ⊙ кислород, или в них, вместе с Гремом, Жераром и др., видят аммиак, в котором часть водорода заменена металлом, или признают в них содержание аммония, в котором часть водорода заменена металлом соли и образовавшего потом соответственную соль; а если этого представления оказывается недостаточно, принимают, что в этом аммонии другая часть водорода, кроме того, замещена новым количеством аммония. По этому представлению, столь блистательно развитому Шиффом *, нельзя положить границы для количества присоединенного аммиака. Подобное этому представление проводит

* Lieb. Annalen. ⊙

Фотокопия 19. Ряды элементов с гидратами их окислов (1870—1871 гг.)

Бломстранд *, признавая, что аммиак, обладая двумя сродствами, становится между металлом и галоидом или между аммиаком и галоидом. Я не думаю здесь входить и в критику этих представлений и не желаю дать новую попытку спекулятивного воззрения на такого рода соединения; обращаю же внимание на эти теоретические представления только ради того, чтобы явственно напомнить общее стремление подвести аммониакальные соединения под господствующее в данное время представление об обычных не молекулярных соединениях и для того еще, чтобы показать тот недостаток всех представлений этого рода, что по нему нет ни малейшего основания судить даже о количестве, не говоря уже о качестве аммиака, присоединяющегося к различного рода солям. Для меня здесь весьма важно установить то понятие, что аммиачные соединения подобны всяким другим, так называемым атомным соединениям, а потому я и напомню некоторые факты, могущие это доказать. Гидраты кобальтиаков и платиниаков до сих пор прямо не получены, подобно тому как не получаются тетрааммониевые гидраты из спирта и триаминов; но как иодистый тетрааммоний способен давать гидраты, так и многие соли кобальтиаков и платиниаков под влиянием щелочей образуют щелочные гидраты, насыщающиеся кислотами, причем не замечается образования простых аммониакальных солей, что и служит подтверждением того, что в этих гидратах аммиак еще не отделился от металлического окисла. Отсутствие возможности прямого получения чрез придачу и способность вступать в двойные разложения, а также и потеря в основных свойствах аммиака служат ясным доказательством того, что между аммиаком и гидратом металла произошло в этом случае такое же интимное соединение, как и во всяком другом случае истинных, несомненно атомных химических соединений. С другой стороны, перемена в химическом характере окиси или соли после ее соединения с аммиаком, а также потеря в основных свойствах этого последнего столь велика во множестве общеизвестных случаев аммониакальных соединений, что и другой критерий, выставлявшийся для характе-

---

* {Сноска в рукописи отсутствует.}

ристики молекулярных соединений, здесь никак не применим, а потому несомненно, что аммиачные соединения должно считать, даже и при ныне существующем понятии о молекулярных соединениях, не за таковые. Есть, правда, попытка выделить между аммиачнометаллическими соединениями некоторые как молекулярные, а другие как атомные; так считаются иногда легко разрушающиеся медноаммониачные соединения за молекулярные, а кобальтиаковые соединения — за атомные. Причину делаемого различия должно искать в относительной прочности этих соединений. По моему мнению, различная степень аммониачнометаллических соединений определяется основным характером того окисла или тех солей, которые входят в состав аммониачнометаллических соединений: чем окисел кислотнее, т. е. чем меньше способен он насыщать кислоты и чем больше представляет способности реагировать с щелочами, тем его аммониакальные соединения, или соединения аммиака с солями, ему отвечающими, будут более прочны по причине присущих аммиаку основных свойств, проявляющихся в способности его соединяться с кислотами и даже с их ангидридами, но не вступать в соединения с основаниями, основными гидратами, спиртами и т. п. По этой причине окислы платины, которые имеют столь много кислотного характера и составляют столь слабые основания, дают прочные платиниаки. То же должно заметить и относительно окиси кобальта. Закись кобальта уже сама по себе не есть основание очень энергическое; оттого соли ее не дают прочных аммиачных соединений. Далее я приведу факты, которые прямо показывают, что аммиачные соединения солей закиси кобальта ничем не отличаются от аммиачных соединений закиси никеля или окиси меди, а следовательно и от подобных же аммониакальных соединений, относящихся к цинку, кальцию, магнию и других. Но обыкновенные кобальтиаки отвечают не закиси кобальта, а окиси и ее солям; окись же кобальта, как известно, есть основание, несравненно более слабое, чем окись железа или хрома, а потому в ее солях должны проявляться свойства кислот, потому что и элементы кислоты, и элементы окиси кобальта, если можно так выразиться, притягивают аммиак вследствие его основных свойств, как ангидриды и гидраты

кислот обладают этим свойством. В доказательство того положения, что прочность аммиачнометаллических соединений зависит именно от слабых основных свойств окисла, содержащегося в той соли, к которой присоединяется аммиак, можно привести множество фактов, даже из тех, которые наблюдал в 1830 году Генрих Розе, указавший на случай непосредственного соединения аммиака с солями меди, кобальта, никкеля, магнезии, даже кальция, но не с солями бария. Хлористый кальций удерживает аммиак, а хлористый барий не удерживает аммиака, что объясняется, по смыслу высказанного представления, более развитыми основными свойствами окисла бария сравнительно с окислом кальция. Прибавлю при этом из своих наблюдений, что средние соли щелочных металлов также не удерживают аммиака и, что особенно было для меня поучительно, двойные соли, образованные щелочными металлами и медью, никкелем, кобальтом, железом, как, напр., $CuSO^4K^2SO^4$, даже в безводном состоянии вовсе не удерживают аммиака, хотя $CuSO^4$ чрезвычайно жадно поглощает аммиак, в особенности в безводном состоянии. Это объясняется, по моему представлению, тем, что окись меди, выражаясь обычным языком, есть малоэнергическое основание, не насыщающее, как говорят, кислоты, а потому имеющее и кислую реакцию, а потому, я прибавлю, и способное удерживать аммиак и, сверх того, по той же причине способное легко образовать и основные соли, и двойные соли с солями щелочных металлов. Сернокалиевая соль, хотя есть средняя соль, но в ней энергические основные свойства калия еще не вполне удовлетворены, что явственно проявляется в той легкости, с какою образуются кислые соли этого основания. Точно так, как образуется кислая сернокалиевая соль, происходит и двойная соль меди и калия: в первой преобладает характер кислоты, во второй — основания. В взаимном соединении не будет уже того кислотного характера, какой свойствен самой серномедной соли, а потому двойная соль и не удерживает аммиака, хотя простая соль и способна к этому.

Таким образом, относительное постоянство различных аммиачных металлических солей должно найти свое объяснение в характерных

свойствах тех оснований, которые образуются металлами и входят в состав этих солей. Здесь должно упомянуть о том, что Видеман в своих чрезвычайно замечательных исследованиях о магнитных свойствах химических соединений металлов железной группы впал при сравнении разных аммониакальных соединений в ту погрешность, которую я старался опровергнуть в предыдущих строках. Во втором своем мемуаре, помещенном в 135 томе (1865 года), стр. 209, он сравнивает моменты временного магнетизма, возбуждаемые в солях сильным электромагнитом, и находит, что для безводных солей и для солей, содержащих воду, как и для солей, отвечающих данной степени окисления известного металла, эти моменты одинаковы или почти одинаковы. Такую же точно одинаковость заметил он и для соединений солей окиси меди и закиси никкеля с аммиаком. Так, напр., для безводного медного купороса получается величина около 43; если он соединяется с водою и даже если он растворяется в ней, то величина момента не изменяется. Двухлористая медь в твердом состоянии имеет магнитный момент около 41, т. е. почти такой же, как и медный купорос. Та же величина момента получается и для четырех исследованных Видеманом соединений медного купороса с аммиаком, взятых в твердом состоянии. Действительно, для соединения купороса $5NH^3$ момент оказался равным 43,48, для соединения с двумя аммиаками он оказался равен 46, для соединения с четырьмя аммиаками—42, для соединения с одним — 44. Очевидно, что замеченное различие находится уже в пределе погрешности наблюдения. Точно такое же отношение представляет и соль никкеля. Так, напр., никкелевый купорос в виде кристаллов имеет момент 139,2; в безводном состоянии та же соль — 128,7, а по другому наблюдению — 133. Соединение той же {соли} с аммиаком 136,6, а соединение азотнониккелевой соли с аммиаком 130,7. В растворимом состоянии средний атомный магнетизм солей закиси никкеля оказался равным 142. Хлористый никкель, образуя с хлористым барием двойную соль, представляет атомный магнетизм 156. Таким образом, введение аммиака и здесь не оказывает влияния на магнитные свойства солей, точно так как и соединения их с кристаллизационною водою и даже растворение, а также и пере-

вод в двойные соли. Замеченные различия могут отчасти принадлежать погрешностям наблюдений, а отчасти, может быть, тому состоянию, в котором находится соль. Соли закиси кобальта представляют атомный магнетизм около 380, т. е. еще больший, чем для солей никкеля, хотя и меньший, чем для солей закиси железа и закиси марганца; но исследованные Видеманом две кобальтиаковые соли, а именно лютео соль $Co^2Cl^612NH^3$ и пурпуро соль $Co^2Cl^610NH^3$, оказались диамагнитными, а именно: атомный их магнетизм, отнесенный к одному атому кобальта, для первой соли $=-2{,}1$, а для второй $=-1{,}4$. Из этого Видеман делает следующее неверное заключение: «. . . из равенства атомного магнетизма аммиачных соединений меди и никкеля должно заключить, что в них металлические атомы играют ту же роль, как и {в} простых солях. Таким образом, металлический атом, по-видимому, не взошел в ближайшее соотношение с остальными частями аммиака, скорее последний присоединяется к кристаллизационной воде, не переменив магнитных свойств соединения». «. . . в кобальтиаковых соединениях металлический атом совершенно потерял свой магнетизм, как и химический характер, который в этих соединениях совершенно отличен от характера обыкновенных кобальтиаковых солей». Хотя Видеман прямо и не высказывает, но тем не менее между строк совершенно ясно из этого, что в кобальтиаках он предполагает возможным допустить изменение характера от более тесного взаимодействия металлического атома с элементами аммиака, подобно тому как на основании такого же допущения он объясняет замеченное им различие в атомном магнетизме соединений закиси и окиси железа и железистосинеродистых соединений. В последних он признает сложный радикал, подобно тому как это допускали весьма многие, из чего можно думать, что если бы он высказался относительно кобальтиаков более определительно, то также допустил бы в них особые сложные радикалы, каких он не признает в соединениях меди и никкеля. Но выставленное Видеманом различие основывается на том простом факте, что исследованные им соединения меди и никкеля сравнены им в одинаковых степенях окисления; соли окиси меди исследованы в безводном состоянии, в соединении с водою и в соедине-

нии с аммиаком, тогда как для кобальта он сравнивает соль закиси кобальта, исследованную в растворе и в сухом состоянии, с аммониакальным соединением *окиси* кобальта. Чтобы сравнение вышло правильным, нужно было сличить атомные магнетизмы солей закиси кобальта с атомными магнетизмами тех аммиачных кобальтовых соединений, которые соответствуют закиси и названы Фреми аммониакобальтиаковыми (Sels ammoniacobaltiques à base de protoxyde), например $Co(NO^3)^2$ и соединения этой соли с аммиаком или $CoCl^2$ и соединения этой соли с аммиаком; тогда бы можно быть вполне уверенным, что атомный магнетизм этих солей оказался бы таким же, как и обыкновенных солей закиси кобальта. Можно было бы также сравнить окись кобальта с теми лютео- и розокобальтиаковыми солями, которые были исследованы Видеманом. Можно опять быть уверенным, что соли окиси кобальта оказались бы диамагнитными, как и изученные кобальтиаковые соли. Можно даже видеть в самом исследовании Видемана этому подтверждение, потому что лютео- и пурпуросоли, которые были им исследованы, несмотря на различное содержание аммиака, оказались одинаково диамагнитными; а что соли закиси и окиси представляют неодинаковые магнитные свойства, этому подтверждение мы многократно видим в замечательных исследованиях Видемана. Так, атомный магнетизм солей окиси меди близок к $+50$, тогда как сама металлическая медь диамагнитна. Слабо диамагнитными оказались также и соли соединения закиси меди *. Так же точно для солей закиси железа атомный магнетизм равен. . ., а для солей окиси $= 466$, т. е. для разных степеней окисления, для разных состояний металла это свойство изменчиво, хотя и относится Видеманом к одному и тому же весовому количеству элемента. Поэтому единственное известное мне доказательство выставляемого нередко на вид различия аммониакальных соединений кобальта и платины от таких же

* Очень может быть, что малый атомный магнетизм, замеченный Видеманом для бромистой меди, зависит не от сжатия, как полагает Видеман, а от того, что в этой соли образовалось при ее высушивании некоторое количество соли закиси меди, которое и уменьшило атомный магнетизм неизменной двубромистой меди.

Фотокопия 20. Замечания о «соединениях с кристаллизационною водою» (1871 г.)

Фотокопия 21. Сопоставление «соединений с кристаллизационною водою» и комплексных соединений (1871 г.)

соединений других металлов не выдерживает критики и вовсе не показывает этого различия, напротив того, я думаю, может, при более правильном исследовании этого предмета, привести к ответу, прямо согласному с тем положением, которое я старался защищать в предыдущих строках и которое состоит в том, что известные до сих пор аммониакальные соединения разных металлов не отличаются в своих коренных свойствах между собою и если одно из них рассматривается как атомное, то и другие должно рассматривать таким же образом. Остановился же я на исследованиях Видемана потому, между прочим, чтобы обратить внимание химиков на тот новый метод исследований, который введен этим ученым для разрешения многих химических вопросов минеральной химии, в которой не доставало такого именно физического метода суждения о строении веществ, каким в органической химии является, напр., плотность пара. Так, из этих предварительных замечаний должно вывести уже то заключение, что аммиачные соединения мы не имеем права причислить к молекулярным. В дальнейшем изложении я постараюсь показать, что аммиачные соединения подобны соединениям с кристаллизационною водою, а потом я приведу некоторые факты, показывающие, что и соединения последнего рода, даже при настоящем состоянии наших сведений об этом предмете, могут быть подведены при этом без всякой натяжки даже под ныне распространенные представления о составе немолекулярных соединений. Таким изложением я стараюсь доказать на частном примере недостаточность и вредность ныне существующего представления об особом классе молекулярных соединений.

Главное положение этой статьи состоит в том, что *аммиак присоединяется к солям совершенно точно так же количественно и качественно, как и кристаллизационная вода.* ⊙⊙ В общем характере соединений аммиака и воды очень много сходного: оба образуют и ряд прочных соединений, которые для воды называются гидратами, а для аммиака называются аммиачными солями, и ряд весьма мало прочных соединений, легко разлагающихся с выделением воды и аммиака, каковы и суть вышеупомянутые соединения с кристаллизационною

водою и с кристаллизационным (если можно так выразиться) аммиаком. Для подтверждения этого необходимо прежде всего напомнить некоторые общеизвестные факты. Ангидриды двуосновных кислот соединяются прямо с водою, частица с частицею; они соединяются и с аммиаком. Полученные амиды способны, сверх того, на место присоединенного аммиака выделять воду, значит элементы аммиака заменяют элементы воды. Многие безводные соли способны поглощать воду, но иные выделяют ее легко, другие — с большим трудом; притом из многих частиц присоединенной воды одни частицы выделяются легче, другие — труднее. Точно то же замечается и для соединений с аммиаком. Некоторые безводные соли жадно поглощают аммиак, как показал это Розе в своих замечательных исследованиях 30-го года, другие — с трудом. Этот поглощенный аммиак может быть выделен при нагревании, как и вода, и разные паи аммиака удерживаются, как разные паи воды, с неодинаковою силою. Вода присоединяясь к безводной соли, изменяет ее растворимость *, как изменяется растворимость соли и после соединения с аммиаком, если при этом не происходит полного разрушения соли или ее изменения под влиянием аммиака, растворенного в воде. Безводная соль, соединяясь с водою или аммиаком, нередко меняет свой цвет и притом сходственным образом при соединении с аммиаком и водою. Но эти факты, подтверждение которым найдется и в дальнейшем сообщении, показывают только качественное сходство обоих видов присоединения, и хотя качественное сходство, без сомнения, многозначительнее количественного, но в современный период химии, когда количественные отношения играют еще первостепенную роль, в аналогии между соединениями аммиака и воды можно убедить только количественными данными, а потому я и привожу доказательства для двух родов солей, над одним из которых я успел и сам сделать несколько исследований.

В многих, хорошо исследованных случаях количество аммиака, присоединяющегося к соли, равно количеству кристаллизационной воды, способной с нею соединяться, т. е. сумма числа частиц воды и амми-

* Конечно, здесь {говорится} о растворимости в других жидкостях, чем вода.

ака, присоединяющегося к соли, одинакова. Первый пример, которым я хочу это подтвердить, избираю из самого замечательного ряда аммиачных соединений, а именно — кобальтиаковых. Между ними Фреми, а за ним и все прочие ясно отличили соединения солей закиси CoO, окиси Co^2O^3 и перекиси CoO^2. Но только для окиси число исследованных соединений велико, и только эти соединения в действительности хорошо обследованы. Между кобальтиаками, отвечающими окиси, известны такие, которые соответствуют основным солям окиси (понимая под словом *основная соль* то представление об этом предмете, какое обыкновенно имеется в виду на основании известного закона Берцелиуса) и средним, которые мало исследованы и худо кристаллизуются; вторые, напротив того, отлично кристаллизуются и наиболее изучены. Вот об них-то я и стану здесь говорить, называя через X одноатомную галоидную (или вообще кислотную) группу, например Cl, NO^3, $\frac{1}{2}SO^4$, $\frac{1}{2}CO^3$ и тому под. Средние соли окиси кобальта имеют состав Co^2X^6 *. К сожалению, соли окиси кобальта по сих пор не исследованы в отдельности и неизвестно, с каким количеством кристаллизационной воды они соединяются; но известны разные степени соединения этих солей с аммиаком. Между этими солями наиболее исследованы 2 класса: лютеокобальтиаковые и розокобальтиаковые соли; в первых содержится 12, а во вторых — 10 паев аммиака; затем в последних, сверх того, содержится таких 2 пая воды, которых не содержится в лютеосолях. Действительно, лютеокобальтиаковые соединения суть: $Co^2(NO^3)^6 12NH^3$ и $Co^2Cl^6 12NH^3$, а соответственные розокобальтиаковые соли суть: $Co^2(NO^3)^6 10NH^3 2H^2O$ и $Co^2Cl^6 10NH^3 2H^2O$, т. е. аммиак, находящийся в лютеосолях, заменяется пай за пай в розосолях водою. Это подтвер-

* Можно было бы представить соли окиси кобальта CoX^3, но на основании известных для аналогической окиси железа и алюминия частичных формул должно допустить состав Co^2X^6, потому что тогда только будет видна аналогия этих соединений с Fe^2Cl^6 и Al^2Cl^6. Притом даже по составу приведенных примеров розосолей можно видеть, что употребленная нами формула верна, так как последние из приведенных розосолей представляют состав, не делимый нацело на 2.

ждается даже реакциями, потому что розосоли под влиянием аммиака переходят в лютеосоли. Фреми исследовал между розокобальтиаковыми солями многие, названные им средними и кислыми солями серной кислоты. Вот их состав:

Средняя соль: $Co^2(SO^4)^3 10NH^3 5H^2O$.
Кислая соль: $Co^2(SO^4)^3 10NH^3 H^2SO^4 4H^2O$.
Двукислая соль: $Co^2(SO^4)^3 10NH^3 2H^2SO^4 3H^2O$.

Эти соли также получены Гибсом и Гентом. В их составе явственно проявляется, что на среднюю соль окиси кобальта приходится 15 частиц воды, аммиака и серной кислоты. Но соединение с 15 паями аммиака до сих пор не получено для серной кислой соли; в ряду лютеокобальтиаковых солей известна только одна соль, которая, по Фреми, содержит $Co^2(SO^4)^3 12NH^3 4H^2O$; по Гибсу и Генту, — 5 паев воды. Но состав ее подходит еще ближе к формуле, отвечающей содержанию 3 паев воды. В таком случае и в этой соли заключается на среднюю сернокислую соль окиси кобальта 15 частиц воды или аммиака. Заметим еще, что Шифф получил хорошо кристаллизованную соль, которую он причисляет к пурпурокобальтиаковым солям, но которая оказывается основною солью, имеющею состав $Co^2O(SO^4)^2 10NH^3 5H^2O$, так что и эта основная соль точно так же отвечает общему типу $Co^2(X^2SO^4)^3 15(NH^3H^2O, H^2SO^4)$. Напомним при этом, что средним же солям окиси кобальта отвечают еще пурпуросоли, открытые Гибсом и Гентом и отличающиеся от розосолей отсутствием содержания кристаллизационной воды. Если бы известны были только эти последние соли, то нельзя было бы видеть вышезамеченной аналогии в составе солей, содержащих различные количества аммиака, точно так, как, зная только никкелевый купорос, содержащий 6 паев воды, мы не могли бы судить об аналогии этой соли с серномагнезиальною солью, содержащею 7 паев воды *.

* Факты, относящиеся к этого рода соединениям, приведены в моем сочинении «Основы химии», часть 2-ая.

Еще более разителен пример медноаммиачных соединений, в особенности медного купороса. Эта соль, как известно, всегда выделяется с содержанием 5-ти паев кристаллизационной воды и в весьма широких пределах температуры кристаллизуется именно с этим содержанием воды, а не с другим и эту воду удерживает весьма прочно и при обыкновенной температуре не теряет; из 5-ти паев 4 выделяются легче, чем последний пай, которого соль лишается только при температурах выше 200°, в чем я вновь убедился, высушивая при этой температуре медный купорос, даже в пространстве, значительно разреженном и сообщенном с сосудом, содержащим серную кислоту, а следовательно абсолютно сухом. Замечу при этом следующий, долго замечаемый мною факт, который я не нашел в исследованиях других наблюдателей: известно, что многие купоросы выделяются избытком спирта из своего раствора с содержанием меньшего количества воды, чем при той же температуре в присутствии воды. Прибавляя спирта к медному купоросу в разных количествах, я думал получить то же самое для медного купороса. Действительно, при смешении спирта с медным купоросом образуются мелкие кристаллы прекрасного голубого, а не синего цвета, которые, я и думал, судя по их особому цвету, содержат другое количество воды. Но анализ показал, что и та соль, которая выделяется при приливании раствора медного купороса к крепкому спирту, и та соль, которая медленно осаждается при медленном смешении спирта с раствором медного купороса, всегда содержат, как обыкновенный медный купорос, 5 паев воды. Отличие в внешнем виде осаждающейся таким образом соли происходит, быть может, от мелкости кристаллов, а может быть, и от иной кристаллической формы (блестящих чешуек). Таким образом, серномедная соль резко характеризуется способностью соединяться при обыкновенной температуре с 5-ю паями воды, которую она не теряет при обыкновенной температуре и даже при слабом нагревании. Розе в 1830 году получил, пропуская сухой аммиак чрез сосуд с сухим медным купоросом, соединение $CuSO^4 5NH^3$, таким образом, как раз соответствующее медному купоросу. Эту соль мне пришлось получить раз 8, и каждый

раз до точности проверяется то отношение, которое наблюдено было Розе; и синтез и анализ мне это несколько раз подтверждали. Явление, которое происходит при пропускании аммиака чрез безводный медный купорос, весьма поучительно. Первые следы аммиака заставляют соль синеть, и здесь весьма знаменательно именно то обстоятельство, что известно зеленое соединение безводного купороса с 2-мя паями воды, но оно не образуется предварительно, а соль прямо дает синее соединение, содержащее 4 или 5 паев аммиака. Поглощающий аммиак безводный медный купорос весьма значительно разогревается, что весьма легко объяснить тем быстрым переходом газообразного аммиака в твердое соединение, которое здесь существует. Поглощение притом действительно чрезвычайно быстрое, и если оно замедляется, то только вследствие значительного разогревания, при этом существующего. По мере поглощения аммиака соль разбухает, рассыпается в мельчайший порошок и образует вещество, под микроскопом оказывающееся прозрачным, а объем, который занимает эта соль, в 3½ раза в сухом состоянии больше, чем тот объем, который занимает безводная соль, из которой она получена, в 2 раза больший, чем медный купорос, взятый в эквивалентном количестве. Соединение кончается, лишь только прекращается нагревание. Привожу несколько определений состава этого соединения.

Грем, Берцелиус и г. Фритше показали, что раствор медного купороса, смешанный с избытком аммиака, выделяет по прибавлении спирта темно-синюю призматическую соль, хорошо кристаллизующую и имеющую состав $CuSO^4 4NH^3 H^2O$. Это есть медный купорос, в котором 4 пая воды заменены 4-мя {паями} аммиака или это есть соединение Розе, в котором 1 пай аммиака заменен 1 {паем} воды. В том, что последнее представление действительно верно, я убедился следующим опытом: соединение с $5NH^3$ было поставлено под колокол над водою при обыкновенной температуре в течение суток; масса увеличилась в весе, но не представляла однородности, как показало и определение аммиака в разных порциях взятой соли. Такая соль пахла аммиаком, значит часть аммиака выделялась уже.

Когда такая соль, только отчасти измененная водою, была поставлена затем под колокол над серной кислотою и оставлена до тех пор, пока вес ее не переменился, она представляла состав $CuSO^4 4NH^3 H^2O$; ее анализ приведен ниже. Осаждая спиртом раствор обыкновенного медного купороса в избытке аммиака, я получил те остальные 2 образца, которые ниже анализированы и которых состав подтверждает точность наблюдений Берцелиуса.

(Рукопись)

31

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ КНИГИ «ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ВЕСА РАСТВОРОВ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ»

1884 г.

Из главы I

Понятия, положенные в основу исследования

[4] Проникновение одних частиц в среду других, при растворении происходящее, определяется, таким образом, в жидкостях лишь разностью сил, действующих между разнородными и однородными частицами, и может совершаться лишь при существовании особой силы химической природы, влекущей разнородное к образованию однородного. Вся разность между настоящими типическими растворами и настоящими типическими определенными соединениями состоит, как можно думать, только в том, что первые происходят от движения, свойственного частицам, массу тел образующим, или оттого, что в первых действуют силы, целым частицам свойственные, — воде, например, и соли, а во-вторых, взаимодействие частиц определяется силами, свойственными атомам, частицы образующим, например водороду и кислороду воды, с одной стороны, а с другой — металлу и галоиду соли. Иначе сказать, вторые совершаются на счет движения, свойственного атомам, внутри частиц.

Но, во-первых, атомные силы определяют частичные, во-вторых, взаимодействие атомов не может наступить без сближения частиц, в-третьих, степень сбли[5]жения и согласного движения сблизившихся частиц и атомов, или напряжение силы, сближение производящей, может быть весьма разной меры, а потому между настоящими типическими соединениями, например перекисью водорода, содержащей кислород и воду, и настоящими типическими растворами, например раствором кислорода в воде, — нельзя вообще означить резкой границы, хотя в типических примерах разность очевидна. Соединения с кристаллизационною водою, например $Na^2SO^4 \cdot \cdot 10H^2O$, составляют настоящие переходы. . .

[13] Кремерс затем (Pog. Ann., т. 96—39, т. 98—58, т. 99—25, т. 100—394, т. 105—360, т. 103—57, т. 104—133, т. 108—115 и т. 111—60) изучает при разных температурах растворы хлористых, бромистых и иодистых металлов по триадам, а именно по трем: а) Li, Na, K, б) Mg, Zn, Cd и с) Ca, Sr, Ba, сводит все на эквиваленты и показывает, как кривые объемов и температурных изменений растворов зависят от состава и эквивалентного веса растворенных солей, то есть от химизма растворов. Изучая удельные веса, он постоянно от них переходит к объемам. . .⊙

[52] Если аммиачные растворы нагреванием и перегонкой всегда разлагаются, то это еще вовсе не значит, что в них не происходит вовсе химического процесса соединения воды с аммиаком. То, что по смыслу всего учения об аммиачных солях как о солях металла аммония должно ждать соединения $(NH^4)OH$, аналогического KOH, явно говорит уже противное. Убеждением же в том, что аммиачные растворы имеют пределом настоящее химическое соединение $NH^3H^2O{=}NH^4OH$, служит то обстоятельство, на которое я давно (Основы химии, 1-е издание) указываю, что при низ[53]ких температурах аммиак растворяется в пропорции, требуемой формулой, т. е. примерно на 18 ч. воды 17 аммиака. Соединение это много раз менее прочно, чем NH^4Cl или H^2SO^4, но химическая природа соединения в этих случаях та же. Несколько лет назад сему исследования Вроблевского ясно показали над примером раствора углекис-

лого газа в воде, что для получения в подобных случаях соединения в отдельном виде нужна именно низкая температура, а достигая ее, можно получить определенный кристаллический гидрат углекислоты $CO^2 8H^2O$, хотя жидкая CO^2 даже не растворяет воды.

Все это я могу здесь указать только вскользь, но считаю необходимым сделать это, ради убеждения в законности применения химических формул к рассмотрению растворов. Ближе же всего тесная связь их с определенными химическими соединениями, например с соединениями солей с кристаллизационною водою, — а их-то должно выражать химическими формулами, — видна из того, что такие определенные химические соединения с водою общеизвестны в твердом виде, а если мы их представим в жидком состоянии, — это и будут растворы. Когда квасцы при нагревании, как говорят, плавятся в своей кристаллизационной воде, — они дают раствор. Когда глауберова соль $Na^2SO^4 10H^2O$ или кристаллизованная сода $Na^2CO^3 10H^2O$ плавятся при температуре около 35°, получается раствор, который, однако, разлагается тотчас же, образуя раствор (пересыщенный) и твердую соль, но ведь немало есть и обычных других, бесспорно химических соединений, которые при тех или других температурах разлагаются так или иначе. Когда крепкий раствор поваренной соли охладить до —23°, то он застывает весь, образуя, как показали мои исследования в 1868 г. (Журн. Русск. Химич. Общ. за 1868 г.), подтвердившиеся Гутри (1874), вещество состава $NaCl 10H^2O$, способное являться и в твердом и в жидком виде. Неужели для твердого состояния его можно искать формулу и определенность химического состава, а для жидкого не следует? А в жидком виде — это не что иное, как раствор соли в воде. Я не хочу этим сказать, что при обыкновенной температуре и в разбавленном виде раствор этот тоже содержит $NaCl 10H^2O$, а только выставляю на вид факты, тесно связующие настоящие растворы с настоящими определенными химическими соединениями. Сумма этих фактов такова, что можно ясно видеть эту связь и в формулах, применяемых к растворам, ее ясно выставлять. При этом, однако, не должно забывать, что растворы суть неопределенные химические

соединения, а потому закон кратности здесь не применим и частичные количества веществ здесь будут поэтому входить не только целыми, но и дробными величинами.

(«Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры», изд. журн «Вестник промышленности», СПб., 1884, стр. 4—5, 13, 52—53)

41

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ КНИГИ «ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ»

1887 г.

Из предисловия

[IX] Растворы составляют еще не решенную важную задачу естествознания, потому что, будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими своеобразно отличаются определенные химические соединения. Оттого, прилагая и развивая атомическое учение, в химии или молча пропускают растворы, или говорят о них, как о механическом смешении разнородных частиц, подобном скоплению однородных частиц в однородные тела. В том и другом случае ничего в растворах не предвидят, их изучают, но ими не обладают, хотя пользуются на каждом шагу.

Уже более двадцати лет предмет этот меня глубоко занимает, и во мне растет убеждение, что для понимания растворов следует преимущественно и точно изучить их удельный вес как наиболее легко измеряемое механическое свойство, притом именно со стороны дифференциальной, то есть следует изучить изменение удельного веса с переменою содержания. Заметив ныне, при таком способе исследования растворов, «особые точки», разрывы и влияние произведения масс, характерные для определенных атомных соединений, я укрепил в себе представление о природе растворов, сводя-

щее их к обычным случаям химического взаимодействия и к определенным, атомным соединениям, подобным — быть может тождественным — с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, и в этом вижу главный вывод моего исследования. . . ⊙⊙

[X] Взаимодействие веществ определяется силами, свойственными малейшим их частям, то есть теми движениями, в которых находятся атомы элементов — внутри частиц и самые частицы, вещество образующие. Оно кажется мертвенно неподвижным лишь потому, что законы, управляющие движением частиц и атомов, ограничивают область возможных перемещений, как законы движения небесных светил сдерживают их системы. Так планеты со спутниками и солнцем составляют одно неизменно целое, внутри которого, однако, происходят разнообразнейшие движения. Совокупность миров или млечный путь, как совокупность частиц, только кажутся совершенно недвижными. Закономерное движение частей в целом, на вид недвижном и мертвом, составляет частный случай подвижного равновесия. Весь мир находится в этом состоянии подвижного равновесия.⊙⊙

Из главы I

Понятия, положенные в основу исследования

[3] Только из совокупности сведений, относящихся к динамике и статике растворов, можно надеяться извлечь истинное понятие о природе происходящего здесь рода химических соединений, до сих пор не поддающегося пытливости химиков, особенно потому вероятно, что на растворы долго смотрели как на агрегаты или механическое сопоставление (юкстапозицию) тех определенных химических соединений, которые привлекали особое внимание в силу их простого понимания — по смыслу атомического учения. Его и его следствий сперва вовсе не умели приложить к растворам, оттого их выделили не только из числа атомных соединений, но даже из круга таких *молекулярных соединений*, которые признавали ради существовавших в известную эпоху понятий о неподвижном равновесии атомов в частице. Химическими соединениями признавали, а иные и

ныне признают лишь такие тела, которые прямо подчиняются атомному составу, формулою выражаемому. Ныне, когда стали из[4]-вестны понятия о диссоциации и подвижном химическом равновесии, не может подлежать сомнению, что два тела А и В могут или дать неизменяющееся тело АВ, если оно будет охлаждено до температуры низшей, чем начальная температура диссоциации, и низшей, чем та, при которой А соединяется с В, или же, если температура тел А и В или тела АВ будет выше, чем указанная, часть тел А и В не соединится, а другая даст АВ и получится равновесная система, в которой пропорция происходящего АВ к свободным А и В будет изменяться, смотря по отношению масс взятых тел, так что при всякой пропорции А к В будет некоторое их количество в соединении АВ. . .

[15] Условность и почти туманная отвлеченность способов выражения, трудность изложения и запутанность выводов сделали то, что масса работ Кремерса почти бесследно пропадает до сих пор для науки, а между тем работы этого ученого яснее всяких других показали зависимость объемов, а потому и плотностей растворов, от химического состава. Притом только две из трех триад Кремерса совершенно естественны: Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd, третья же Li, Na, K — условна, потому что в периодической системе элементов, ясно выражающей их аналоги, Li относится к типическим, Na к нечетным, а K к четным рядам, а потому и должно ждать в двух естественных триадах такого изменения свойств с возрастанием атомного веса, какого не будет в триаде Li, Na, K. Приводимая таблица для 27 солей составляет результат работ Кремерса и содержит значение объемов в том смысле, как объяснено выше, при содержании n', *эквивалентов* солей в растворе, величины же эквивалентов вытекают из формул каждой соли *. Таблица эта взята из Анналов Поггендорфа 1858 г., Т. 104, стр. 136.

Числа этой таблицы (стр. 16) ясно показывают химизм растворов. Так, в естественных триадах с возрастанием атомного веса,

* Кремерс принимал H=1; Cl=35,5; Br=80, J=127,1; Li=6,5; Na=23; K=39,2; Ca=20; Sr=43,8; Ba=68,5.

при том же числе эквивалентов, растет и объем. Это видно, сравнивая соответственные соединения хлора, брома и иода, Mg, Zn и Cd или Ca, Sr и Ba. Если этого нет в триаде Li, Na и K (напр., при $n'=50$, объем NaBr меньше, чем LiBr и KBr, хотя пай Na больше Li, но меньше K), то этому причину надо искать, как указано выше, только в том, что эта триада искусственна и периодической системой не оправдывается. . .⊙⊙

[16] ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА 10 000 г ВОДЫ n' ГРАММОВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ СОЛИ, ПРИ 19,5°, ЕСЛИ ОБЪЕМ ВОДЫ ПРИ 19,5° = 10 000. ВЫВОД КРЕМЕРСА ИЗ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЙ

n'	LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
10	10180	10180	10290	10276	10250	10364	10364	10366	10464
20	10376	10380	10596	10558	10522	10750	10724	10736	10944
30	10580	10590	10910	10842	10800	11142	11086	11110	11426
40	10786	10808	11234	11128	11086	11540	11448	11490	11916
50	10994	11036	11568	11416	11378	11942	11812	11880	12416
60	11204	11270		11704	11674		12176	12272	12918
70	11416	11510		11992	11974		12540	12664	13420
80	11628			12280	12280		12900	13058	13924
90	11840			12570			13260	13452	
100	12052			12860			13620	13848	
	MgCl	ZnCl	CdCl	MgBr	ZnBr	CdBr	MgJ	ZnJ	CdJ
10	10088	10096	10146	10172	10140	10222	10258	10268	10334
20	10196	10228	10316	10362	10328	10474	10532	10570	10680
30	10316	10392	10492	10558	10552	10730	10892	10886	11028
40	10442	10580	10678	10764	10804	10992	11102	11242	11382
50	10572	10776	10870	10980	11064	11256	11396	11606	11740
60	10710	10974	11064	11198	11326	11522	11694	11978	12102
70	10856	11174	11262	11420	11590	11790	11996	12356	
80	11008	11376	11466	11646	11856		12310	12736	
90	11162	11580		11876	12126			13116	
100	11318	11788			12398			13496	

	CaCl	SrCl	BaCl	CaBr	SrBr	BaBr	CaJ	SrJ	BaJ
10	10108	10114	10142	10180	10194	10246	10286	10292	10320
20	10238	10248	10304	10378	10400	10510	10588	10604	10658
30	10380	10398	10478	10584	10618	10780	10894	10922	11000
40	10528	10554	10658	10796	10848	11062	11204	11248	11346
50	10684	10722		11018	11082	11352	11526	11582	11696
60	10846	10892		11244	11320	11646	11854	11920	12054
70	11014	11064		11474	11562	11944	12184	12260	12420
80	11186			11710			12520	12606	
90	11364			11952				12958	
100	11548			12200					

Из главы III

Растворы серной кислоты

{229} . . . Если не всякие, то громадное большинство физико-механических измеримых свойств последовательно и постепенно меняются с переменою условий и обстоятельств, напр., температуры, давления, массы, расстояний и т. п. Иной характер наблюдается в явлениях химических. Здесь всего характернее скачки, переломы и пределы, почти во всех химических отношениях выступающие на первый план, что стало ясным со времени Дальтона, или познания закона кратных отношений. Растворы со своими свойствами, постепенно изменяющимися с последовательным изменением состава, представляют камень химического преткновения именно потому, что в них не признают до сих пор или не могут видеть этих переломов и скачков, химизм характеризующих, и если предел виден в насыщении, то его отсутствие в отношении таких тел, как серная кислота и вода, во всех пропорциях растворимые, устраняет на первый взгляд и последний химический признак явлений растворения. Молча признается, что в растворах всякие свойства изменяются постепенно. По этой причине я считаю особо важным перечислить

здесь вновь случаи переломов и скачков, обозначенных в растворах серной кислоты, так как этим путем, мне кажется, утверждается лучше всего понятие о химизме растворов. . . ⊙⊙

[232] Что же касается до [233] ближайшего разъяснения причины разрыва в химическом смысле, то прежде всего считаю необходимым высказать, что не будь ныне никакой возможности понять причину разрыва сплошности, все же его признать необходимо как ясный признак химизма, а потому, если наше дальнейшее гипотетическое объяснение окажется не отвечающим истинной природе дела, это не должно колебать существа утверждаемого, а только должно заставить искать на место нашего другого, лучшего объяснения, которое будет опять сперва гипотезой, могущей превратиться в истину только по проверке ее приложимости к действительности и особенно тогда, когда гипотеза, разрыв сплошности объясняющая, даст следствия неожиданные и новые, опытом или наблюдением оправдываемые. Надобно ясно отличать *правду* действительности от *истины* умозаключения. Разрыв сплошности производной ds/dp есть правда, в которой легко убедиться опытом, объяснение же его причины есть гипотеза, могущая стать истиною лишь после долгих новых проверок. Так, например, группировка элементов по периодам в зависимости от атомного веса есть правда, а периодический закон был сперва гипотезою, которая мало-помалу превращается в общепринятую истину только под влиянием оправдания тех неожиданных иначе следствий, которые эта гипотеза вызвала (напр., поправки величины атомных весов, изменение эквивалентности многих элементов, указание свойств не открытых еще элементов и т. п.), и под впечатлением той новой точки зрения, которую открывает гипотеза и подтверждает действительность (напр., периодическая законность физических свойств элементов и их соединений, уяснение отношений кислородных и водородных соединений элементов и т. п.). Поэтому для понимания причины разрыва сплошности ничего иного дать нельзя — кроме попытки объяснения или гипотезы. ⊙⊙

Из главы V

Растворы щелочей

[333] Удельные объемы зависят от частичного веса и уд. веса, и не подлежит сомнению, что удельные веса растворов находятся в зависимости как от плотности растворенных веществ, так и от их частичного веса. Оттуда и ведет свое начало та отдаленная зависимость, которая существует между удельными объемами растворов и их составом. Но дело становится, мне кажется, более способным к разработке, когда обратимся прямо к удельным весам растворов. Очевидно прежде всего, что плотность растворяемого тела влияет на величину удельного веса растворов очень ясно, спирт и аммиак оттого и дают растворы меньшего удельного веса (и большего уд. объема), чем вода, что сами легче ее. И соединения калия, более легкие, чем натриевые, дают при равном процентном содержании растворы KHO, более легкие, чем NaHO. Но литиевые соединения, более легкие, чем натриевые, дают при равных процентных содержаниях щелочные растворы более тяжелые. Здесь явно, а в других случаях сокрыто, проявляется влияние частичного веса, потому что у литиевых соединений он менее, чем у натриевых. Оттого и выходит, что при равных частичных количествах плотность растворов LiHO менее, чем NaHO, а растворы KHO и $Ba(HO)^2$ имеют еще гораздо больший уд. вес. Но должно ограничиваться теперь этим заключением, потому что только при умножении числа растворов явится возможность установить ясно влияние частичного веса растворенного тела же на плотность растворов.

Из главы VI

Растворы минеральных кислот

[351] . . . три галоидные кислоты относятся в растворах, при множестве пунктов сходства, в некоторых отношениях различно. Это различие становится очевидным, если сравнивать производные.

	$p=0$	10	20	30	40	50	60%
HCl	$ds/dp=49,4$	50,4	51,5	50,7	45,9	—	—
HBr	$ds/dp=64,0$	78,9	93,8	108,7	123,6	138,5	153,4
HJ	$ds/dp=69,5$	82,7	95,9	108,1	150,9	185,4	219,9

[352] Для HCl производная слабо возрастает, а потом слабо уменьшается. Для HBr все время она быстро возрастает и много больше, чем у HCl. Для HJ она сперва явно больше, чем у HBr, но растет медленнее, чем для HBr, а потому около 30% почти приравнивается с производною для HBr, но потом так быстро растет и достигает таких величин, какие нам еще не встречались.

Во всяком случае ds/dp для HBr ближе к ds/dp для HJ, чем к ds/dp для HCl. Необходимо ограничиться этими замечаниями, потому что все данные для растворов галоидоводородных кислот не допускают более подробных и уверенных заключений. Интерес теории растворов и самой природы галоидов, равно как постоянное применение в лабораторной и технической практике растворов этих кислот, заставляют желать скорейшего собрания более точных наблюдений, относящихся как к слабым, так особенно к возможно концентрированным растворам HCl, HBr и HJ. Сведений же о плотностях растворов фтористоводородной кислоты я не имею под руками, но в них должен выступить особо важный интерес, потому что HF очень близок к H^2O по весу входящих элементов, и сродство этих тел очень значительно. В следующей главе мы встретим сравнение растворов хлористых и фтористых щелочных металлов и по нему увидим, что можно ждать для растворов плавиковой кислоты. К растворам кислородных кислот хлора и иода мы обратимся, ознакомившись с растворами азотной...

[369] При переходе от HCl к HBr и HJ производная также возрастает (A=49,4; 64.0, 69,5), а так как при переходе от LiHO к KHO или даже NaHO с увеличением атомного веса величина производной около воды, напротив того, уменьшается, то на первый раз кажется, что величина A не имеет прямой связи с частичным весом.⊙ Однако в следующей главе мы ее увидим над случаями, более точно

разработанными, чем те, которые мы теперь рассматриваем, и со временем, вероятно, удастся формулировать эту связь в более точное обобщение.

[375] . . . в водяных растворах существует постоянный перевес плотности метавольфрамовой кислоты над хромовою, и если мы сравним эквивалентные растворы, то перевес будет очень большой. Так, $\frac{0}{0}$ для WO^3+201H^2O (=6,03%) s=1,099, а мы видели, что для эквивалентного раствора $CrO^3 s$=1,019, для SO^3=1,017, считая атомные веса S=32, Cr=52, W=184. Уд. объемы этих растворов: WO^3=3503, CrO^3=3632, SO^3=3636. Большая плотность самого вольфрама и всех его соединений сказалась в большой плотности раствора и в малом его удельном объеме. Нельзя думать, что то изомерное состояние, в котором находится метавольфрамовая кислота и которое отличается от состояния хромовой и серной кислот, значительно влияло бы на плотность раствора, потому что изомерные формы веществ представляют вообще очень близкие плотности, как увидим в органических веществах.

Из главы VII

Растворы галоидных солей

[403] . . . KCl, как и вообще соединения калия, легче NaCl и соответственных соединений натрия. Так, плотность NaCl более 2, а KCl менее, а именно около 1,9. Если умножить ds/dp при 0% для NaCl на частичный вес, то получится 4164 — число, меньшее, чем для KCl=4715; это значит, что эквивалентные слабые растворы KCl тяжелее таких же растворов NaCl. Отношение аналогов много бы выиграло в ясности, если бы известны были уд. веса растворов хлористого рубидия и цезия. Сведения о некоторых солях этих металлов мы встретим далее, но изучение растворов (RbCl и CsCl) хлористых металлов желательно особенно потому, что для многих установлены удельные веса с большою степенью строгости. Отношение аналогов может лучше всего выясняться сличением растворов $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$. . .

[408]. Решаясь не избегать указаний и намеков, я имею в виду, во-первых, облегчить будущим исследователям путь изыскания, а во-вторых, так сказать, оправдать себя, так как одному не осилить предстоящей работы, а все, что можно сделать, — следует расчистить путь для других, и разные стороны, часто упускаемые, по возможности не упустить из вида. Когда KCl или NaCl растворяются в воде, — многие стороны дела остаются теми же, как при растворении $MgCl^2$ или $CaCl^2$, но иные становятся другими. Сравнение возможно, и при нем общее выступать должно, но частность, особенность, даже и индивидуальность забыть все-таки не должно. Лишь от сочетания общего начала с особенностями индивидуальности можно ждать понимания так называемой мертвой природы, как это давно уже ясно для организованной и как всякому понятно в отношении к людским делам, где общие начала человечности, народности, государственности, семейности и т. п. сочетаются во всем с индивидуальностями пола, возраста, темперамента, силы, здоровья, образования и даже просто минутного настроения. Мертвое не так мертвенно, как первичная и классически гордая мысль заставляет людей по преданию признавать. Движение везде и все проникает, а с ними и общее и индивидуальное. Естествознание текущего столетия все проникнуто этим основным началом. Разбирая частность растворов и индивидуальность хлористого кальция, — забыть этого не следует, а напротив, этим должно воспользоваться для того, чтобы, исходя из индивидуального и частного, понемногу проникать в область общего. Разработка его самого, одного, невозможна. Тщетность доказана историею философского мышления. Одна же индивидуальность понимания и обладания не дает, хотя знание увеличивает. Познание, даже обширное, не составляет жизненного начала наук, а лишь их материал. Их дух оживотворяется постижением общего. Меня не оставляет эта мысль, когда я вхожу в подробности, касающиеся растворов отдельных веществ, но я не льщусь порывами дойти до общего, а только стараюсь в подробностях не скрыть, не затереть, а указать, где можно, на сходство общего, перепутанного с частным. . .

[412]. Сличая между собою растворы трех столь близких аналогов, каковы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$, замечаем, что при равном процентном содержании растворы этих солей тем тяжелее, чем выше частичный вес соли. Чтобы уяснить те отношения, которые здесь существуют, прибегнем к двум приемам: во-первых, сличим производные ds/dp, а во-вторых, сличим уд. вес эквивалентных растворов.

Для $CaCl^2$ . . . . $ds/dp = 80{,}24 + 0{,}952\,p$
» $SrCl^2$ . . . . » $= 85{,}57 + 1{,}466\,p$
» $BaCl^2$ . . . » $= 86{,}56 + 1{,}626\,p$

Производные $CaCl^2$ и $BaCl^2$ приравниваются (пересекаются прямые $A+2Bp$) при $p = -9{,}38$, когда $ds/dp = 72{,}31$. Направление ds/dp для $SrCl^2$ очень близко к такому, когда точки пересечения всех производных совпадают. Поэтому, мне кажется, можно заключить, что в коэффициенте B (или 2B) должно искать зависимость, аналогии отличающую. Если 2B разделить на частичный вес растворенной соли, то получаем: для $BaCl^2$ 0,008, для $SrCl^2$ 0,009, для $CaCl^2$ 0,0086. Надо поэтому думать, что величина коэффициента B в параболах $s = s_0 + Ap + Bp^2$ хотя не прямо пропорционально возрастает с частичным весом, но от него находится в зависимости такого рода, что с возрастанием частичного веса возрастает и B — по крайней мере, у аналогов, чему указание видно и в предшествующих других примерах.

Но сравнение аналогов, без всякого сомнения, будет наиболее полным, если мы возьмем эквивалентные растворы, напр. RCl^2mH^2O. Если $m = 200$, то уд. веса растворов (при 15°/4) $CaCl^2 = 1{,}0236$, $SrCl^2 = 1{,}0364$, $BaCl^2 = 1{,}0489$. Частичный вес $SrCl^2$ немного менее (=158), чем среднее (111 и 202, среднее=159,5) из частичного веса $CaCl^2$ и $BaCl^2$, а уд. вес растворов $SrCl^2$ немного более (1,0364), чем среднее (1,0362) из уд. веса эквивалентных растворов $BaCl^2$ и $CaCl^2$. Для $m = 30$ уд. вес $CaCl^2 = 1{,}1498$, $BaCl^2 = 1{,}3028$, среднее 1,2263, а уд. вес эквив. раствора $SrCl^2$ опять немного более {и} =1,2303. Таким образом, очевидно, что частичный вес и аналогии влияют очень сильно на уд. вес, но он не прямо, а некоторым сложным

образом зависит от них. При этом, вероятно, играют роль именно те индивидуальные особенности элементов, которые делают соединения стронция во многих других отношениях более близкими к баритовым, чем к известковым соединениям. . .

[416]. Здесь, как у $ZnCl^2$ и LiCl, одной параболы недостаточно, и место их пересечения должно признать при $CdCl^2 30H^2O$=25,31% (Cd=112). Для высших концентраций:

II. $CdCl^2$, 15°/4° . . . $s=9992+72{,}7\ p+1{,}21\ p^2$.

[417] По ней для 25,31% s=12607. Приняв это число, получаем для низших концентраций:

I. $CdCl^2$, 15°/4° . . . $s=9992+86{,}88\ p+0{,}650\ p^2$.

Наиболее примечательна здесь большая быстрота увеличения производной ds/dp, которая от 87 при 0% доходит до 194 при 50%, то есть возрастает вдвое. Столь значительное возрастание мы видели у HJ, которому свойственен, так же, как $CdCl^2$, большой частичный вес. Но у хлористого бария он еще более, однако величина B менее. Достойно внимания также и то обстоятельство, что растворы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$ выражаются одною параболою, а $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, как LiCl, — двумя, с различными наклонениями производной или с различными вторыми производными (B). И притом как в упомянутых растворах, так и для HJ, NHO^3 и многих других (но не для всех), ближайшая к воде парабола имеет меньшую численную величину B, чем следующая за нею. Так как Mg представляет много аналогий с Zn и Cd, то я вновь просмотрел данные для растворов $MgCl^2$, чтобы убедиться, не имеют ли они свойства, как $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, образовать одну параболу до $MgCl^2\ 30H^2O$, а другую — для более крепких растворов. Состав этот отвечает 14,66% $MgCl^2$, но до и после 15% изменения уд. веса растворов этой соли не представляют признаков какого-либо изменения, заставляющего признать две параболы.

§ 125. Ртуть, хотя и отдаленный по величине атомного веса, но все же несомненный аналог цинка и кадмия, а потому мы теперь рассмотрим данные для растворов *двухлористой ртути* $HgCl^2$, или сулемы. . .

[420] § 127. Нам остается из хлористых металлов сообщить данные, касающиеся соединений Mn, Fe, Co, Ni и Cu, как ближайших аналогов, дающих соли RCl^2, переходящие в раствор.

[424] Средний результат выражается параболою:

$$CuCl^2,\ 15°/4° \ldots s=9992+88{,}34\,p+0{,}862\,p^2.$$

Ее коэффициенты менее, чем для $NiCl^2$ и $CoCl^2$, но более, чем для $MnCl^2$, так что $NiCl^2$ дает в ряду Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn наибольшие плотности при одинаковом процентном содержании RCl^2. Но, конечно, сличение соответственных солей должно быть наиболее поучительным не при одинаковом процентном содержании, а при одинаковом частичном составе. А потому в следующем параграфе делается такое сравнение.

§ 128. В самом понятии об уд. весе заключается уже сравнение при равных объемах, а потому при дальнейшем сопоставлении уд. весов должно иметь в виду скорее относительное содержание воды и соли, а не какой-либо вид равенства объемов растворов; поэтому сравнимыми или эквивалентными растворами мы будем считать [425] не такие, в которых на данный объем раствора содержатся химически сравнимые количества растворенных веществ (Бендер, Кольрауш и др.), а такие, где относительная к воде масса веществ химически сравнима. Проще всего для этого брать прямо *частичные растворы*, как это делали Мариньяк, Томсен, Бертело и др.: $nX+mH^2O$, напр. RCl^2+100H^2O и т. п.

Для сравнения мы избираем возможно слабые растворы, в которых яснее, чем в крепких, должно выразиться отношение воды к растворенному веществу, тогда как в крепких растворах уже должны выступать самостоятельные свойства растворенного вещества. Как такой вид растворов избираю $RCl''+200H^2O$ и для всех рассмотренных простых хлористых металлов вычисляю уд. вес s и уд. объем v (об. $200H^2O=3603$) при 15°/4°, располагая в порядке возрастания частичного веса M, причем дается p-процентное содержание растворенного тела:

M	s	15°/4°	v	p
HCl	36,5	1,0041	3622	1,00%
LiCl	42,5	1,0060	3621	1,17
NaCl	58,5	1,0106	3620	1,60
KCl	74,5	1,0121	3630	2,03
$BeCl^2$	80	1,0138	3630	2,17
$MgCl^2$	95	1,0203	3621	2,57
$CaCl^2$	111	1,0236	3625	2,99
$MnCl^2$	126	1,0274	3627	3,38
$CoCl^2$	129	1,0314	3615	3,46
$NiCl^2$	130	1,0328	3612	3,48
$CuCl^2$	134	1,0320	3628	3,59
$ZnCl^2$	136	1,0331	3617	3,64
$SrCl^2$	158	1,0364	3626	4,20
$CdCl^2$	183	1,0428	3628	4,84
$BaCl^2$	208	1,0489	3631	5,46
$SnCl^4$	260	1,0543	3661	6,73
Al^2Cl^6	267	1,0488(?)	3687	6,90
$HgCl^2$	271	1,0609	3649	7,00*
Fe^2Cl^6	325	1,0694	3670	8,28
Sn^2Cl^4	378	1,0769	3691	9,50

Это сопоставление показывает, что *для слабых растворов хлористых металлов, имеющих состав* $RCl*mH^2O$, *плотность постепенно возрастает вместе с частичным весом* **.

Два случая, для $NiCl^2$ (или же $CuCl^2$) и Al^2Cl^6, в которых эта правильность не соблюдена, относятся к таким растворам, которые плохо изучены***, а там, где изучение достаточно полно, очевидна

* Сулема не дает столь крепкого раствора, но его уд. вес рассчитан по параболе § 125.

** Это положение высказано было мною в февральском заседании Русского Физико-Химич. Общества (см. проток. 1884, Т. 16, выпуск 2) в 1884 году.

*** Для хлористого алюминия вероятнее взять формулу $AlCl^3$ как частичную.

полная применимость указанной правильности. Она в том отношении примечательна, что соли различной эквивалентности или [426] заключающие различное количество хлора становятся здесь в общий ряд, так что не вес атома или эквивалента, а вес частицы играет здесь явную роль. Это станет более ясным в примере. Возьмем хоть соль кальция. Эквивалент Ca равен 20, то есть меньше, чем Na, и если бы сравнивать эквиваленты, то должно было бы взять раствор состава $\frac{1}{2}CaCl^2+200H^2O$ или содержащий 1,52% $CaCl^2$. Такой раствор имеет уд. вес 1,0115, то есть бóльший, чем эквивалентный раствор NaCl (1,0106), а вес эквивалента $CaCl^2=55,5$, менее, чем $NaCl=58,5$. Следовательно, указанной правильностью можно пользоваться *при определении веса атома* металлов. Так, если бы бериллию придать атомный вес 13,5 (окиси формулу Be^2O^3, как глинозему), как это долгое время делали, то вес частицы хлористого бериллия должно было бы принять за 120 или 240, то есть он поместился бы между $CaCl^2$ и $MnCl^2$ или между $BaCl^2$ и $SnCl^4$. Придав частице состав $BeCl^3=120$, частичный раствор$+200H^2O$ содержал бы 3,23% и уд. вес его$=1,0210$ не встал бы между уд. весами соответственных растворов $CaCl^2$ и $MnCl^2$, которые оба гораздо выше. То же получим, придав хлористому бериллию формулу Be^2Cl^6. Следовательно, плотность растворов хлористого бериллия указывает на вес атома $Be=9$ или отвечает составу окиси BeO. Я думаю поэтому, что изучение плотности растворов должно послужить новым средством для установки величины атомного веса элементов. Обширный ряд редких металлов может уясниться этим путем, но фактов здесь еще вовсе нет, и проверка основного положения необходима в ряде других солей.⊙⊙

С другой стороны, вышеуказанная правильность дает доныне не существующую *возможность предвидеть уд. вес растворов* (много воды содержащих) хлористых металлов, еще не изученных в этом отношении. Так, напр., для хлористого рубидия $RbCl=120,5$ раствор состава $RbCl+200H^2O$ будет, вероятно, иметь плотность около 1,025. Для раствора *хлористого золота* $AuCl^3 200H^2O$ (7,75% $AuCl^3$) должно ждать уд. веса около 1,065, потому что частичный вес

$AuCl^3$=302,5 более, чем $HgCl^2$, но менее, чем Fe^2Cl^6, а уд. вес их частичных растворов 1,0609 и 1,0694. При том же процентном содержании соли (7,75%) раствор $MgCl^2$ представляет уд. вес (§ 117) 1,0644, а г. Розенблат сообщает мне, что, по его определениям, растворы $AuCl^3$ имеют при одинаковом проценте тот же уд. вес, какой свойственен растворам хлористого магния. Должно ждать, напр., если замеченная правильность подтвердится и обобщится, что раствору $PdCl^2 200H^2O$ свойственен уд. вес 15°/4° около 1,040. [427] Затем обратим внимание на то, что указанная правильность относится только к хлористым простым металлам, а потому нашатырь не входит в ряд. Его частичный вес 53,6 более, чем LiCl, а соответственные растворы нашатыря гораздо легче, чем хлористого лития. Дальнейшие исследования покажут: зависит ли это от того, что нашатырь водой разлагается, или от того, что он содержит сложный металл. Исследование растворов хлористых соединений сложных радикалов, напр. UO^2Cl^2, или хлористых металлоорганических соединений может уяснить вопрос.

Сверх этого, считаю необходимым указать на то, что для *некоторых* хлористых металлов изменение уд. веса соответственных частичных слабых растворов происходит почти пропорционально с изменением частичного веса. Так, напр., для HCl, LiCl, NaCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, $MnCl^2$, $SrCl^2$, $CdCl^2$ и $BaCl^2$, для которых довольно точно установлены удельные веса, они очень близко для $RCl^4 200H^2O$ выражаются равенством, считая уд. вес воды при 4°=10 000.

$$RCl^n 200H^2O,\ 15°/4°\ s=9950{,}9+2{,}595M\pm 5\ *.$$

Так, напр., для $SrCl^2$ M=158, а потому формула дает для $SrCl^2 200H^2O$ при 15°/4° уд. вес 10361, из опытных данных {получается} 10364. Однако KCl и $BeCl^2$, так же как $HgCl^2$, Fe^2Cl^6 и др., в действи-

* Смысл того, что постоянное не = уд. весу воды, мне кажется, состоит в том, что прибавка частицы воды, которой вес=18, должна дать уд. вес воды. И действительно, полагая M=18, получаем s=9997, что в пределе отчетливости выражения отвечает уд. весу воды при 15°.

тельности имеют явно меньший уд. вес, чем получаемый по формуле, а потому ей не должно придавать общего и точного значения.

Что касается до удельных объемов и до их отношения к объему кислоты и щелочи, то я не буду рассматривать этого предмета не только потому, что его рассматривали Бертело, Томсен, Оствальд, Николь и др., но особенно потому, что простоты отношений здесь не видно, и хотя для многих солей в слабых растворах объем частицы растворенной соли близок к объему частиц воды (18,015), но для близких аналогов иногда явно различие и несомненно. Так, Бертело и Николь уже указали, что уд. объемы растворов соединений калия примерно на 10 более уд. объема соответственных соединений натрия, а уд. объемы растворенных частиц многих тяжелых элементов гораздо более, чем для легких, между тем как встречаются и обратные отношения; так, для $ZnCl^2$ объем менее, чем для $MgCl^2$. Отношения здесь, значит, сложнее, чем прямо между удельными весами.

[449] . . . галоид, очевидно, влияет на уд. вес своими свойствами помимо веса своего атома. Наибольший интерес заслуживает при дальнейшем исследовании предмета изучение отношений таких металлов, как K, Rb, Cs в соединении с Cl, Br, J и т. п. — случаи, где встретятся разносоставленные частицы с одним и тем же частичным весом. Теперь же, за недостатком более отчетливых данных, я считаю невозможным более останавливаться над сличением галоидных солей. . . ⊙

Из главы VIII

Растворы кислородных солей

[452] § 139. Исследования этих растворов сравнительно не обширны, и множество существующих пробелов не только часто не позволяет сделать уверенных обобщающих выводов, но и составляет чувствительный недостаток для техники. Так, мне неизвестно определений для растворов таких солей, как $KMnO^4$, Na^2SnO^3, $NaHCO^3$, растворимое стекло и т. п., а также нет определений уд. веса растворов ни для одной соли висмута или урана, ни для

одной соли сероводорода или азотистой, сернистой кислот и т. п. Наиболее данных существует для солей серной и азотной кислот. Их мы и рассмотрим подробнее, для других же солей я сделаю лишь свод того, что в этом отношении известно, считая рановременным обсуждение предмета, имеющего весьма скудный запас опытных исследований. И делаю этот свод лишь для того, чтобы указать существующие пробелы, которые предстоит восполнить будущим исследователям на пользу техники и теории растворов. Известные мне данные я располагаю по металлам. . .

[454] Оба коэффициента А и Б получаются бо́льшими, чем для Li^2SO^4, как у $BeCl^2$ сравнительно с LiCl, а потому растворы сернобериллловой соли будут плотнее сернолитиевой соли при одинаковом про[455]центном содержании. Если же сравнивать частичные количества, то $Li^2OS^4=110$, а $BeS^4O=105{,}1$, а потому раствор, содержащий $+200H^2O$, для первой соли ($p=2{,}96$) $s=1{,}0251$ для $BeSO^4$ ($p=2{,}84$)$s=1{,}0248$, то есть, здесь порядок изменяется и притом в ту именно сторону, в которую должно было ждать по смыслу соответствия между величиною частичного веса растворенных солей и уд. веса их частичных слабых растворов (§§ 128, 137). Примечательно именно то, что LiCl дает раствор более легкий, чем соответственная соль бериллия, и частично вес LiCl менее, чем $BeCl^2$, а для сернокислых солей порядок обратный, раствор соли Be легче соли Li, но здесь, хотя немного, все же частичный вес соли Be менее, чем Li. Если в солях LiCl и $BeCl^2$ неодинаково число атомов хлора, а в частицах Li^2SO^4 и $BeSO^4$ неодинаково количество атомов металла, то это различие именно и утверждает в необходимости иметь в виду частичные, а не эквивалентные растворы, как следует по смыслу того гипотетического объяснения замеченной правильности, которое дано в § 128. А так как убеждение приобретаться должно не иначе, как через проверку возможных следствий, то мне кажется полезным указать на то, что для азотнокислой соли бериллия, равно как и вообще для солей одноосновных кислот, должно ждать такого же отношения, какое видели между LiCl и $BeCl^2$, а для солей двуосновных кислот — такого, какое видим между $LiSO^4$ и $BeSO^4$, потому что

все известные галоиды, простые и сложные, весят более, чем Li, а Li^2 более, чем Be. В этом отношении можно, например, предполагать, что 5% раствор $Be(NO^3)^2$ будет иметь удельный вес 15°/4° менее чем 1,0288 (5% раств. $LiNO^3$), и мы далее можем при сравнении одно- и двуэквивалентных металлов в солях одно- и двуосновных кислот видеть степень общности выставляемой правильности. . .

[486] Считаю полезным заметить, что подробная и точная разработка данных, относящихся к растворам таких аналогических солей, как MnX^2, FeX^2, CoX^2, NiX^2, CuX^2, ZnX^2, должна, по моему мнению, много содействовать изучению отношения между свойствами и величиною атомного веса элементов, с одной стороны, и уд. весом растворов, особенно, если сюда присовокупятся данные и других элементов 8-й группы, таких, напр., как PdX^2. Это предстоит сделать, а теперь данные или отсутствуют, неполны или мало надежны и не дают права делать сколько-либо уверенных выводов.

(«Исследование водных растворов по удельному весу», СПб., 1887, тип. В. Демакова, стр. IX—X, XV—XVI, 3, 15—16, 229, 232—233, 333, 351—352, 369, 375, 403, 408, 412, 416—417, 420, 424—427, 449, 452, 454, 486)

51

ПО ПОВОДУ ОТКРЫТИЯ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ N^3H

[506] К числу блестящих химических открытий текущего года, сверх получения $Ni(CO)^4$ *, бесспорно относится открытие Курциуса (Berl. Ber., 1890, стр. 3023), показавшего существование N^3H, путь его получения и аналогию этой азотистоводородной кислоты (азоимида) N^3H с галоидными кислотами.

---

* Состав и свойства $Ni(CO)^4$, указанные Мондом, Лангером и Квинке так новы, поучительны и важны для периодической системы элементов, что в возможности получения подобных неожиданных веществ ныне является новый стимул для переработки существующих сведений о свойствах самых обычных простых тел. И я полагаю, что в области серы и азота можно ждать еще много важных открытий, подобных тому, какое сделано Курциусом.

Хотя я ничего не публиковал о возможности получения такого соединения, но его ожидал на основании соображений, развитых мною в сообщении о нитрилах на I съезде русских естествоиспытателей (1867 г.) и в 1-м издании (1868—1870 гг.) «Основ химии». Ныне я считаю не излишним высказать эти соображения, потому что они, по мнению моему, могут содействовать уяснению строения N^3H, покажут место, которое азотистоводородная кислота занимает в среде других известных соединений азота * и, быть

* Так как азот дает парообразные частицы: NO, NH^3 и NO^2, содержащие 1 атом азота, то в них, по сравнению с водородом, азот является или двух- или трех- или четырехэквивалентным. А так как этот же элемент образует двухобъемные частицы: N^2O, N^2O^4 и N^2O^5, то N^2 оказываются эквивалентными с H^2, H^8 и H^{10}. В NH^4Cl, $NO^2(OH)$ и тому подобных соединениях видна пятиэквивалентность азота. Уже одни эти сопоставления, не входя в подробности, показывают, что для понимания соединений азота недостаточно принять тот способ сложения частиц из атомов, обладающих постоянною эквивалентностью, который вместе со структуристами должно [507] признать достаточным для понимания образования частиц почти всех (CO составляет общеизвестное изъятие) углеродистых соединений. По этой причине я полагаю, что изучение соединений азота, особенно переходящих в парообразное состояние и подобных N^3H, должно содействовать не только расширению фактических сведений, но и успеху в теории химического строения, почерпнувшей свои начала почти исключительно из данных, относящихся до углеродистых соединений, в которых тип CX^4 проявляется с особою силою именно потому, что углерод дает CH^4 и CO^2 — как предельные соединения равной эквивалентности. В азоте, дающем NH^3 и N^2O^5 (как и в сере, образующей SH^2 и SO^3), этого равенства уже нет, и — по смыслу периодической законности — быть не должно, а потому ⊙⊙ над соединениями этого элемента скорее, чем над углеродистыми, можно ожидать дальнейшего усовершенствования понятий о химическом строении частиц. В дальнейшем изложении я стараюсь избегать формулирования понятий, относящихся до этой стороны представления об азотистоводородной кислоте, а здесь только сопоставлю N^3H с H^3N, чтобы видеть эквивалентность между N^2 и H^2, как и в свободном состоянии для обоих газов, дающих частицы N^2 и H^2.⊙⊙ Поэтому, руководясь теми понятиями о замещениях, которые изложены мною (1-е «Добавление к «Основам химии»», 1889) в моем лондонском чтении, можно ожидать получения N^2H^2, как соединения остатков от N^3H и NH^3. Если же N^2H^2 будет получено, то ряд: NH^3, N^2H^2 и N^3H укажет гораздо более внутренних свойств азота, чем обычное признание этого элемента трехатомным, или трех- и пятиатомным.

может, помогут предвидеть реакции и найти пути для новых способов получения этой примечательной кислоты, долженствующей осветить поныне еще во многих частях темную область металлических соединений азота. Но для ясности выводов, относящихся к азотистоводородной кислоте, необходимо коснуться некоторых общих понятий, связанных с периодическою системою.

Если элемент R дает с одноэквивалентными элементами X, например с галоидами, соединение RX^n, то ему отвечает солеобразный гидрат $RO^{\frac{n-m}{2}}(OH)^m$, ⊙ в котором, однако, общее количество атомов кислорода никогда не бывает более 4, потому что одна из особенностей периодической системы состоит в том, что она показала соответствие: 1) между составом водородных и высших солеобразных кислородных соединений всех элементов и 2) между составом гидратов и водородистых соединений. Если элемент R образует RH, то он дает окиси от R^2O до R^2O^7 и гидраты от ROH до RHO^4 или $RO^3(OH)$ — как солеобразные формы окисления и гидратирования; элементам, образующим RH^2, отвечают высшие RO^3 и RH^2O^4 или $RO^2(OH)^2$; тем, которые дают RH^3, соответствует высший солеобразный [508] гидрат RH^3O^4 или $RO(OH)^3$ и, следовательно, высшая окись R^2O^5 и т. д. Эти ныне общеизвестные отношения могут быть выражены так: 1) сумма эквивалентов водорода и кислорода (в высшем солеобразном окисле), способных присоединяться к элементу, равняется 8 (например, SH^2 и SO^3, PH^3 и P^2O^5), 2) количество атомов кислорода в высшем солеобразном гидрате равняется 4 (например, $HClO^4$, H^2SO^4, H^3PO^4) и, как следствие двух предыдущих выводов, 3) наибольшее количество водорода в солеобразных гидратах окислов не превосходит количества водорода в водородном соединении того же элемента, если он образует с водородом газообразное вещество RH^n.

Отсюда очевидно: 1) что элемент R, дающий, например, как азот, RH^3 и R^2O^5 или вообще RX^3 и RX^5, не образует солеобразного гидрата $R(OH)^5$, хотя дает $R(OH)^3$; 2) что даже высшая форма гидратов RH^nO^4 может терять часть воды и давать *неполные гидраты*, каковы, например, для $PH^3O^4 = PO(OH)^3$; $P^2H^4O^7 = [PO(HO)^2]^2O$ и $PO^2(OH)$ и 3) что формы нормальных аммиачных солей, отвечаю-

щих элементу, должны соответствовать гидратам, им образуемым, а следовательно, могут содержать кислород сверх того, который связывает аммоний с R, как, например, в $NO^2(ONH^4)$, $SO^2(OH)(ONH^4)$, $CO(OH)(ONH^4)$, $CO(ONH^4)^2$, $COH(ONH^4)$ и т. п.

Такие аммиачные соединения, теряя воду, дают амиды и нитрилы. Если потеря воды ограничивается переходом остатка ONH^4 в NH^2, то получаются амиды; например, формамид $CO(NH^2)H$ отвечает муравьиноаммиачной соли $CO(ONH^4)H$.

Если кислород и водород выделяются в виде воды из самих амидов, что может быть только в вышеупомянутых аммиачных солях, содержащих избыточествующий кислород (например, NO^2ONH^4 и т. п.), то образуются *нитрилы*. Так, азотной кислоте отвечает нитрил NON, или закись азота N^2O, а муравьиной — CNH, или синильная кислота, и вообще карбоксильным соединениям RCOOH отвечают амиды $RCONH^2$ и нитрилы RCN, или синеродистые соединения. Соответственно кислой серноаммиачной соли SO^2OHONH^4, амид будет содержать SO^2OHNH^2, а нитрил SO^2HN, и притом возможно ждать два изомера: SO^2HN, в котором водород управляется или удерживается азотом, т. е. входит в виде аммиачного остатка NH, и другой SO(OH)N, в котором водород содержится в виде водяного остатка *.

[509] Так как нитрилы происходят чрез двукратную потерю частиц воды, то они способны: 1) присоединять к себе двукратно различные иные частицы, 2) взаимно соединяться и 3) полимеризоваться в дву- и триполимеры; например, нитрилу угольной кислоты (циановой кислоте) CHON отвечает $C^3H^3O^3N^3$ — циануровая кислота.

Очевидно, что, называя полными гидратами только такие, в которых, кроме данного элемента, содержится лишь гидроксил, напри-

* Хотя я принужден, за недостатком других способов выражения, говорить о связи элементов, но понимаю ее не в обычном статическом смысле этого слова, а в том динамическом, который пытался выразить в своем, упомянутом выше, лондонском чтении: «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона», 1889 г.

мер Na(OH), $Ti(OH)^4$ и т. п., можно ждать нитрилов лишь для неполных гидратов, например $SO^2(OH)^2$, $PO(OH)^3$ и т. п.

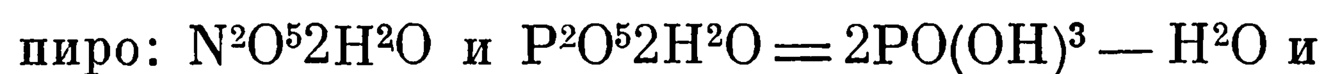
Так как амиды равны гидратам $+NH^3-H^2O$, то очевидно, что между прямым присоединением аммиака и воды должна быть аналогия и эквивалентность. А потому прямые соединения с аммиаком, в сущности, происходят под влиянием сил, производящих гидраты, и должны обладать признаками амидов. Если серный ангидрид SO^3 соединяется с аммиаком, образуя амидные соединения, то подобный же характер должно приписать соединениям солей с аммиаком, что и подтверждается не только над кобальтиаками и сходными с ними солями, но даже и над прямым поглощением аммиака многими солями, например $CaCl^2$, $CuSO^4$ и т. п. А так как $CuSO^4$ поглощает $5NH^3$, подобно тому как соединяется с $5H^2O$, то в этом (и многих других) примере видно с количественной стороны подтверждение вышеуказанного соответствия между аммиачными и водными соединениями.

Все эти понятия * необходимо принять во внимание, чтобы представление об азотистоводородной кислоте N^3H выступило с очевидностью. Для этого должно прежде всего обратиться к аммиачным соединениям азотной кислоты как исходным. А чтобы все отношения вышли более наглядными, я изойду из ангидридов азотной и фосфорной кислот.

Так как азот и фосфор дают NH^3 и PH^3, то высшие гидраты, для них возможные, суть:



мета: $N^2O^5H^2O$ и $P^2O^5H^2O = 2PO(OH)^3 - 2H^2O$,



пиро: $N^2O^52H^2O$ и $P^2O^52H^2O = 2PO(OH)^3 - H^2O$ и



орто: $N^2O^53H^2O$ и $P^2O^53H^2O = 2PO(OH)^3$.

[510] Полные же гидраты, как $N^2O^55H^2O=2N(OH)^5$, относятся уже к разряду тех нестойких соединений, которые обыкновенно считаются

---

* Они развиваются подробнее в «Основах химии» — во всех изданиях.

просто растворами *. Для азотной кислоты сюда же относятся орто- и пирогидраты, хотя для фосфорной они давно известны как отдельные вещества и признаются самостоятельными гидратами вследствие существования соответственных солей. Но так как в основных солях ртути и свинца ** видна склонность азотной кислоты давать ортосоли, то в отсутствии способов легкого получения соединений, подобных PO(OH)(ONa)(ONa), для азотной кислоты должно видеть одну из тех особенностей, отличающих N от P, которая проявляется в сравнительной прочности P^2O^5 и NH^3 противу N^2O^5 и PH^3. А потому для азотной кислоты можно ждать, кроме метааммиачной или обыкновенной азотноаммиачной соли $NO^2(ONH^4)$, еще и пиро- и ортоаммиачных солей или дву- и триаммониевых соединений $NO(OH)(NH^4O)^2$ и $NO(ONH^4)^3$ и отвечающих им, чрез потерю воды, амидных или безводно-аммиачных соединений: $NO^2(ONH^4)NH^3$ и $NO^2(ONH^4)2NH^3$. Так, последнее из них есть ортосоль $NO(ONH^4)^3$, лишенная воды. Оба указанные безводно-аммиачные соединения действительно известны. Их описал Дайверс (Diwers) в 1872 г. и счел за растворы, в которых проявилась склонность азотноаммиачной соли сжижать сухой аммиак ***, а в следующем году Рауль (Roult) показал, что происходящая жидкость имеет определенный состав $NO^2(NH^4O)2NH^3$ и что она от —10° до +28° распадается, переходя в твердое, также определенное соединение $NO^2(ONH^4)NH^3$, с своей стороны способное при нагревании легко диссоциировать, выделяя аммиак. Тем не менее оба соединения с $2NH^3$ и с NH^3 несомненно должно признать как очень характерные и отдельно суще-

---

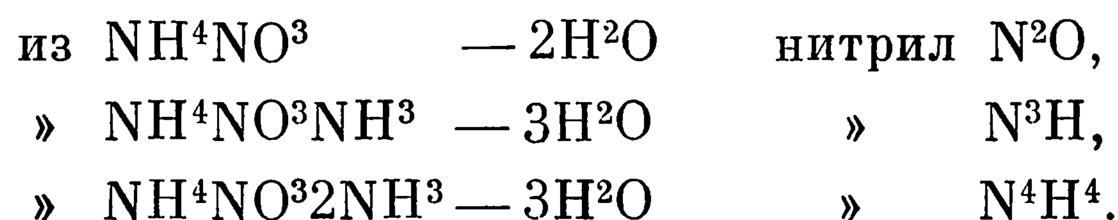
* В моем сочинении «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887, стр. 361) показано, что ныне, пока нет более точных определений удельных весов азотной кислоты, должно признать на основании изменения плотности растворов существование гидрата $HNO^3 \cdot 2H^2O$, который и есть не что иное, как $N(OH)^5$ или $N^2O^5 \cdot 5H^2O$.

** «Основы химии», 5-е изд., 1889, стр. 483 и 549.

*** Это один из многих исторически поучительных примеров, доказывающих, что между растворами и определенными соединениями химики поныне делают лишь искусственное разделение, а основного различия нет.

ствующие (амидоподобные) определенные соединения, ожидать которые следует по смыслу вышеизложенных обобщений *.

[511] А так как эти ожидаемые и существующие соединения, отвечающие неполным гидратам (орто-, мета- и пиро-$^{\odot}_{\odot}$) азотной кислоты, судя по вышесказанному, должны носить в некотором отношении амидный характер **, то должно ждать и нитрилов, им соответствующих, происходящих чрез дальнейшую потерю воды. При полном выделении ее элементов произойдут:



из NH^4NO^3 — $2H^2O$ нитрил N^2O,
» $NH^4NO^3NH^3$ — $3H^2O$ » N^3H,
» $NH^4NO^32NH^3$ — $3H^2O$ » N^4H^4.

Первое из этих веществ есть давно известная закись азота, а два других ныне получены Курциусом в виде азотистоводородной кислоты N^3H и ее аммиачной соли N^3NH^4.

Выразив предполагаемое мною отношение между телами, открытыми Курциусом, и воззрениями, проводимыми мною рядом с периодическим законом, и показав отношение, в котором вновь открытые вещества стоят к другим азотистым соединениям, считаю необходимым остановиться затем на свойствах азотистоводородной кислоты, представляющих, на первый взгляд, много неожиданного, но, однако, могущих достаточно объясняться на основании вышеизложенных представлений ***.

---

* Подобно тому как объясняется присоединение NH^3 к азотноаммиачной соли, можно понять и множество других случаев присоединения NH^3 к солям и даже объяснить различную степень прочности подобных соединений. Соображения эти заставляют искать амидных реакций в тех многочисленных соединениях, которые известны между солями и аммиаком.

** Формулами это можно выразить, например для ортосоединения (с $2NH^3$), выделяя группы (NH^2), так: $NO^2(ONH^4)2NH^3 = NO(ONH^4)(ONH^4)(NH^2)$. Одноаммиачное соединение, если его формулу не удваивать (для соответствия с пиросолью), будет $NO^2(ONH^4)NH^3 = NO(ONH^4)(OH)(NH^2)$, и если она справедлива, то должно ждать солей $NO(ONH^4)(OM)(NH^2) = MNO^32NH^3$ и образования этиловых, ацетиловых и тому подобных соответственных производных.

*** В одной из моих неопубликованных записок, относящихся к 1871 или

Для объяснения прежде всего должно обратить внимание на количественную сторону предмета, т. е. на то, что амиды и нитрилы происходят из аммиачных солей, а в них должно признать аммоний — с его 4 атомами водорода. Поэтому должно думать, что два из них выделяются в виде воды при образовании амидов. а два остальные — при дальнейшей потере воды, т. е. при переходе амидов в нитрилы. [512]

А потому: простейшее представление о переходе аммиачных солей в амиды и нитрилы получается в том естественном предположении, что выделяющаяся вода образуется прежде всего на счет водорода аммония и кислорода того водного остатка, который дал повод к происхождению аммиачной соли. Амиды кислот все таковы. Например, если органическая кислота представляет состав:


$$RCOOH,$$

то ее аммиачная соль есть:


$$RCOONH^4,$$

а ее амид должен выражаться (представлять строение):


$$RCONH^2.$$

Но когда выделился кислород, бывший в гидроксиле, тогда дальнейшее выделение воды не может совершаться иначе, как на счет водорода аммиачного остатка и на счет кислорода, содержащегося в кислотном остатке. Так, для вышеприведенного примера органических кислот превращение амида в нитрил может происходить только на счет образования воды из NH^2 и CO, а потому нитрилы таких кислот имеют строение синеродистых соединений:


$$RCN,$$

1872 г., выразив составы N^3H и N^4H^4, я прямо предположил, что, если тела эти могут существовать и не будут полимеризоваться, они будут кислотою и солью, которая должна (как $CNONH^4$) изомеризоваться и переходить в симметричный амид NNH^2NH^2N (подобный мочевине). Неожиданность состава и малая вероятность прочного существования предвиденных соединений вместе с другими предметами, которыми я был тогда занят, удержали меня от публикации моих гипотетических соображений, нить которых я ныне и сообщаю, хотя знаю, что post factum они не имеют того значения, какое могли бы получить ныне, если бы были напечатаны в 70-х годах.

что, как известно, и оправдывается опытом. Прилагая эти соображения к образованию азотистоводородной кислоты, должно изойти из ортоазотной кислоты:


$$NO(OH)(OH)(OH)$$

и из отвечающей ей двуаммиачной соли:


$$NO(OH)(ONH^4)(ONH^4),$$

которая, теряя $4H^2O$, даст, судя по вышеуказанному, воду на счет всего содержащегося кислорода и на счет водорода аммония, то есть произойдет:


$$NHNN,$$

в котором 2 азота остались от аммиака и только 1 атом азота от азотной кислоты, а водород принадлежит элемен[513]там ортоазотной кислоты*. Из этого уже следует, что оставшийся водород должен иметь такой же характер, как в кислотах, а не такой, как в аммиаке. А так как, судя по энергическим кислотным свойствам азотной и азотистой кислот (сравнительно, например, с углекислотою), и даже судя по месту азота в периодической системе элементов, должно считать азот более кислотным элементом, чем углерод, то соединение N^3H должно иметь ясно кислотный характер, будучи нитрилом. Это заключение вытекает из того, что кислотный характер свойственен нитрилу муравьиной кислоты, т. е. синильной кислоте, хотя оставшийся в ней водород не только не заменим в муравьиной кислоте металлами, но и находится в нитриле в соединении не только с азотом, но и с менее кислотным атомом углерода синильной кислоты

---

* По гипотезе структуристов, строение азотистоводородной кислоты, в указанном смысле, может быть выражено, приняв один из входящих атомов азота пятиатомным и связанным с H и 2N своими пятью сродствами, а оба другие атомы азота — трехатомными и связанными между собою одним сродством. Еще проще, но столь же гипотетично, можно представить один атом трехатомным и удерживающим как H, так и 2N своими сродствами, принимая, что эти два азота одноатомны, как в закиси азота N^2O. Это последнее представление выразит ту близость, какая существует между закисью азота и азотистоводородною кислотою, так как $NH^3+N^2O=H^2O+NHN^2$.

CNH. Водород приобрел в CNH слабокислотный характер, очевидно под влиянием азота и углерода как кислотных элементов *. Водород же азотистоводородной кислоты, будучи связанным только с таким явно кислотным элементом, каков азот, должен приобрести свойство заменяться металлами еще в большей мере, чем водород синильной кислоты, т. е. тело N^3H должно иметь характер кислоты. Более ясный, чем для углерода, кислотный характер азота виден также в том, что водород в NH^3 легче, чем в CH^4 или C^2H^6, заменяется прямо металлами, например натрием, что зависит, помимо всего иного, от различия природы азота и [514] углерода, как это и выражается их положением в периодической системе элементов.

Таким образом, явно кислотный характер N^3H мне кажется настолько же понятным, как и кислотный характер синильной кислоты, хотя оба эти вещества суть нитрилы.

Но если азотистоводородная кислота есть нитрил, подобно синеродистым соединениям, то для нее должно ждать многих других особенностей, более или менее обследованных для синеродистых соединений. А так как некоторые из отношений этого рода до сих пор для азотистоводородной кислоты еще не испытывались, то я считаю не бесполезным — хотя вскользь,— остановиться на таких, которые, по моему мнению, могут в большей или меньшей мере оказаться при дальнейшей разработке веществ, открытых Курциусом.

Синеродистым соединениям особо свойственны три примечательных качества: 1) полимеризация (например, образование циануровой кислоты, твердого хлористого синерода и т. п.), 2) способность давать сложные соединения (например, образование стойких двойных солей, как $K^4FeC^6N^6$) и 3) изомеризация (например, пере-

* Даже в углеводородах, содержащих мало водорода, например, в ацетилене, явно, что углерод имеет хотя слабый, но явный кислотный характер, потому что водород таких углеводородов замещим металлами. Связь же ацетилена с CNH во многих отношениях несомненна. Сверх того, известно, по исследованиям Л. Н. Шишкова, что нитроформ, или тринитрометан $CH(NO^2)^3$, обладает резкими кислотными свойствами, зависящими, очевидно, от содержания столь кислотных элементов, как NO^2 и C, нитрогруппа и углерод.

ход циановоаммиачной соли в мочевину и т. п.), которые долгое время служили предметом, усложнявшим изучение этих соединений, и большинство которых наперед предусматривается из того, что синеродистые соединения суть вещества, могущие происходить чрез потерю воды из аммиачных солей и воды. Так, например, способность давать полимеры и сложные соли должна быть понимаема как склонность присоединять иные частицы взамен тех частиц воды, которые отделились при образовании синеродистых соединений.

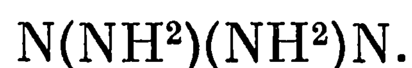
Подобные этим свойства, — конечно, с некоторыми своеобразными уклонениями, — должны встречаться в нитрилах азотной кислоты или в соединениях, открытых Курциусом, если они суть нитрилы, как можно думать, судя по всему вышеизложенному.

Для примера укажу на то, что аммиачная соль азотистоводородной кислоты N^3NH^4 как явно несимметрическое тело, отчасти подобное циановоаммиачной соли $CNONH^4$, подобно этой последней, легко переходящей в мочевину $(NH^2)CO(NH^2)$, вероятно в некоторых условиях (например, при нагревании раствора) будет переходить в симметрический амид NNH^2NH^2N, отвечающий ортотрехметаллической соли:



$$NO(ONH^4)(ONH^4)(ONH^4),$$

[515] могущей дать амидонитрил:



$$N(NH^2)(NH^2)N.$$

Столь же желательно испытание двойных солей азотистоводородной кислоты, тем более, что общий характер (например, нерастворимость серебряной соли) солей этой кислоты напоминает свойства синеродистых металлов. Если представим, например, что образуется двойная соль железа и калия, то она, вероятно, даст ряд характеристически окрашенных солей, подобных железистосинеродистым, и в то же время ряд тел, отвечающих берлинской лазури $Fe''N^{3m}$, долженствующих, если они произойдут, обладать примечательною взрывчатою способностью в сухом состоянии.

Что же касается до способности к полимеризации азотистоводородной кислоты и ее производных, то можно считать, что она уже выразилась в аналогических соединениях фосфора в явной степени. Это находится, вероятно, в связи с тем, что фосфор, будучи аналогом азота, легче, чем он, полимеризуется, как видим не только в видоизменениях обыкновенного и красного фосфора, но и в том, что частица паров фосфора, даже при очень высоких температурах, содержит P^4, а не дает P^2, тогда как азот известен до сих пор только в состоянии N^2. В самом деле, подобно тому как хлорофосфамид обладает плотностью пара (Гладстон, Вихельгаус), указывающею на частицу утроенную $P^3N^3Cl^6$, так и фосфам, вероятно, есть полимер $(PHN^2)^n$, а не ближайший аналог азотистоводородной кислоты, хотя и составлен сходно с нею, ибо содержит PHN^2 *.

Во всяком случае дальнейшее изучение азотистоводородной кислоты и ее производных должно внести в современный запас сведений о природе азота и его соединений столь много уяснения, что желательно, чтобы этот предмет был разработан в подробностях, и надо полагать, что он будет много содействовать дальнейшим успехам всех химических сведений.

С.-Петербург, 27 октября 1890 г.

(ЖРФХО, т. XXII, вып. 6, 1890, ч. химич., отд. 1, стр. 506—515).

* Рассмотрение состава и свойств фосфама в указанном здесь смысле, данное мною в «Основах химии» (с 1-го издания), послужило естественным поводом к тому предвидению NHN^2, о котором я выше упомянул.

М

{ИЗ РАБОТ О ТЕПЛОЕМКОСТИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СВЯЗИ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ}

(1869—1871 гг.)

1m

О ЗАКОНЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И О СЛОЖНОСТИ УГОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ *

[28] Сведения о теплоемкости химических соединений, оказавшие столь много важных заслуг в применении к химии, в настоящем состоянии предмета представляются наиболее запутанными, чем когда-либо. Атомная теплоемкость газообразных простых тел оказывается равною 3,4 **; для большинства твердых простых тел она около 6,4, для других она меньше, для сложных тел она подлежит разнообразным изменениям. Это заставило даже таких исследователей, как Реньо и Копп, отри[29]цать общность закона Дюлонга и Пти, который привел, однако, к совершенно правильным заключениям в суждении об атомном весе, потому что так называемые термические эквиваленты, основанные на определении теплоемкости, оправдались изучением изоморфизма, плотности паров и химических изменений, а потому и применяются в настоящее время всеми химиками. А между тем Копп склонен считать закон Дюлонга совершенно случайным и признает, что атомная теплоемкость элементов весьма разнообразно меняется с их природою ***.

---

* Из лаборатории С.-Петербургского университета.⊙

** Принимая для величины веса атома H=1, а для теплоемкости воду=1; для газов везде взята теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к единице веса.

*** Все-таки Копп признает, что атомная теплоемкость большинства простых тел=6,4, но для S и P он принимает ее=5,4, для F=5, для O=4, для

Сверх того, должно напомнить, что последователи механической теории тепла, применяя известным образом закон Дюлонга и Пти, выводят нередко совершенно не совместимые с химическими представлениями суждения о числе атомов, заключающихся в сложных телах *. Ввиду таких разноречий, мне казалось весьма полезным рассмотреть вопрос о теплоемкости в применении к современным химическим понятиям и руководствуясь преимущественно понятием о частичном весе как о количестве вещества, вступающего в химические реакции и определяющего физические свойства тел. Вследствие этого я старался найти зависимость теплоемкости от частичного, а не от атомного веса, как это делают чаще всего. Попытки этого рода приводят к заключениям, объясняющим применимость закона Дюлонга к большинству простых тел и *причину* тех *отступлений*, которые известны в этом отношении. . .

[30] Начнем с газов как веществ, наиболее простых в физическом отношении и притом легче других подводимых под представления о частичном весе, потому что для газов и паров частичные веса занимают равные объемы.

Теплоемкость должно представлять в настоящее время как сумму тех количеств тепла, которые тратятся на нагревание в собственном смысле и на внутреннюю и внешнюю работу, происходящую при нагревании. Частицы газов, отдаленные друг

Si=3,8, для B=2,7, для H=2,3, для C=1,8, находя эти теплоемкости на основании выставленного им закона: теплоемкость частицы сложного тела равна сумме атомных теплоемкостей простых тел, его образующих. Ср. Kopp. Annalen d. Chemie u. Pharmacie, 1864, Supplementband III. Приближенность этого закона видна хотя из следующего примера: теплоемкости Ag=6,05, J=6,87, AgJ=14,48, тогда как сумма=12,92.⊙

* Особенно A. Schmidt. Jahresbericht f. Chemie, 18—23. Hirn. Theorie mécanique de la chaleur (1865), I — 328 (например, свободный хлор содержит 3 атома, а соединенный с водородом — 2). Dupré. Théorie méc. de la chal., 1869. Boedecker. Die gesetzmässigen Beziehungen zw. Zusammensetzung, Dichtigkeit und sp. Wärme der Gase, Göttingen, 1867 (в воде признает 4, в аммиаке 5, в хлористом мышьяке 11 атомов). L. Buff. Annalen d. Ch. u. Pharm., Supplem. B. IV.

от друга на значительное расстояние, представляют незначительную внутреннюю работу и потому этою последнею можно пренебречь, по крайней мере в применении к газам, наиболее совершенным, т. е. далеким от температуры кипения, когда желаем получить представление о величине их истинной теплоемкости. Внешняя же работа для газов легко определяется механическою теориею тепла, она $= \frac{\alpha \cdot 10\,330}{425 \cdot d}$, где α есть коэффициент расширения газов 0,00367, а d есть вес одного кубического метра газа или пара в килограммах при 0° и 760 *mm.* ⊙ Так как этот вес равен весу 1 куб. метра водорода (0,0896 кил.), умноженному на половину частичного веса $\frac{P}{2}$ (если P выражено в отношении [31] к водороду, т. е. принимая пай водорода за единицу), то внешняя работа, происходящая при нагревании на 1° одной весовой части газа или пара, равна $\frac{\alpha \cdot 10\,330}{425 \cdot 0{,}0896} : \frac{P}{2} = \frac{2{,}04}{P}$ или проще $\frac{2}{P}$. ⊙ Поэтому, называя c — наблюдаемую теплоемкость при постоянном давлении и k — истинную теплоемкость, получим:

$$c = k + \frac{2}{P} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; I.$$

Вычисляя таким образом для известных простых тел (H, N, O) истинную теплоемкость k по наблюденному Реньо c, получим числа, которые при помножении на вес атома дают постоянное произведение 2,4. Так как вес атома равен весу частицы, деленному на число атомов *n*, заключающихся в частице, то должно допустить, что

$$\frac{P \cdot k}{n} = 2{,}4 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; II.$$

Помножая обе части вышенаписанного уравнения I на $\frac{P}{n}$ и подставляя выражение II, получим

[32] $$\frac{P \cdot c}{n} = 2{,}4 + \frac{2}{n} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; III$$

или

$$P \cdot c = n \cdot 2{,}4 + 2.$$

Это уравнение применимо и к простым и к сложным телам в газообразном и парообразном состоянии; оно указывает, что частное $\frac{P \cdot c}{n}$, которое мы будем называть *атомною теплоемкостью*, тем более приближается к постоянной величине 2,4, чем больше в частице данного сложного тела атомов простых тел, т. е. чем больше n. Это подтверждает приведенная ниже таблица, оправдывающая правильность тех суждений, которые лежат в основании предыдущей формулы, и показывающая, что для тел, близких к температуре кипения, нельзя вполне пренебречь, как для постоянных газов, внутреннею работою. Оттого для этих последних нет столь большого согласия вычисляемой и наблюдаемой теплоемкости, какое существует для постоянных газов; для них $P \cdot c$ более или менее, чем $n \cdot 2{,}4 + 2$. Формула, предлагаемая мною, представляет гораздо большую простоту, чем те формулы, которые дают для вычисления теплоемкости газов Буфф, Клаузиус, Науман* и другие, тем более, что она относится непосредственно к наблюдаемой величине теплоемкости для равных весов, а не к теплоемкости равных объемов, как это делают названные исследователи. Их формулы притом не дают большего приближения, чем та, которая здесь предложена, и выведены они на основании большего, чем здесь, числа допущений.

Относительно последнего столбца этой таблицы должно заметить: 1) что величина 2,4 (истинная атомная теплоемкость) не определена с точностью и, вероятно, более истинной величины, 2) что внутреннею работою для большинства газов пренебречь нельзя, почему и выходит значительное разноречие в некоторых числах двух последних столбцов, 3) что наибольшая положительная разность

* H. Buff. Annalen d. Chemie und Pharmacie, 1860, CXV — 301; 1861, CXVIII — 120; Clausius. Ibid, CXVIII — 106; A. Naumann. Ibid., 1867, CXLII — 427.

Формула газа или пара	Вес частицы P	Число атомов *n*	Теплоемкость по Реньо c	Атомная теплоемкость по наблюдению $\frac{P \cdot c}{n}$	Атомная теплоемкость, вычисленная по III
H^2	2	2	3,405	3,41	3,4
O^2	32	2	0,218	3,49	3,4
N^2	28	2	0,244	3,42	3,4
CO	28	2	0,248	3,47	3,4
HCl	36,5	2	0,184	3,35	3,4
NO	30	2	0,231	3,46	3,4
Cl^2	71	2	0,121	4,29	3,4
Br^2	160	2	0,055	4,40	3,4
[33] N^2O	44	3	0,224	3,28	3,1
H^2O	18	3	0,475	2,85	3,1
CO^2	44	3	0,216	3,24	3,1
SO^2	64	3	0,155	3,31	3,1
CS^2	76	3	0,157	3,98	3,1
NH^3	17	4	0,508	2,16	2,9
PCl^3	137,5	4	0,135	4,64	2,9
CH^4	16	5	0,593	1,90	2,8
$CHCl^3$	119,5	5	0,157	3,75	2,8
C^2H^4	28	6	0,369	1,72	2,7
C^2H^5Cl	64,5	8	0,274	2,21	2,6
$SiCl^4$	170	5	0,133	4,55	2,8
C^2H^6O	46	9	0,451	2,31	2,6
$C^4H^{10}O$	74	15	0,481	2,36	2,5
C^3H^6O	58	10	0,412	2,39	2,6
C^6H^6	78	12	0,375	2,44	2,6

чисел двух последних столбцов существует для тел, обладающих большим весом частицы, а наибольшая отрицательная разность замечается для тех сложных тел, которых вес частицы, сообразно с числом атомов, невелик, а потому, при равном числе атомов, для тел, имеющих больший вес частицы, получается и бóльшая атомная

теплоемкость, что мы замечаем и для твердых тел. Это одна из тех причин, которые заставили меня перенести часть соображений, приложенных к газам, на твердые тела.

Для жидких тел теплоемкости столь быстро * изменяются [34] с температурой, что нет возможности найти какую-либо законность в их изменении с переменою состава; для твердых же тел существует, по-видимому, законность, совершенно сходная с тою, которая управляет теплоемкостью газообразных тел, хотя в первых весьма велика внутренняя работа, тогда как в последних она весьма мала. Изменение внутренней работы с составом, по-видимому, находится в такой же зависимости, в какой внешняя работа зависит от состава и числа атомов. Но внутренняя работа, как можно судить и a priori, зависит в более значительной мере, чем внешняя, кроме числа атомов: 1) от их веса и 2) от расстояния или объема **, а потому для твердых тел нельзя ждать такого простого и общего выражения для атомной теплоемкости, какое существует для газообразных тел.

Чтобы получить представление о внутренней работе, происходящей при нагревании твердых тел, и чтобы видеть зависимость ее от числа, веса и расстояния атомов, примем, что количество тепла, потраченное собственно для нагревания, в твердых телах то же самое, как и газообразных. Тогда разность между атомною теплоемкостью и 2,4 покажет величину внутренней работы, происходящей при нагревании атомного количества вещества.

Нижеприведенная таблица показывает с ясностью зависимость внутренней работы как от числа атомов, так и от их веса и расстояния. В этой таблице первый столбец содержит частичную

* Так, например, для спирта при 20°=0,505, при 80°=0,769. Такая быстрая изменчивость дает возможность применить жидкости для отыскания закона изменения теплоемкости согласно с изменением объема. Здесь, однако, не существует простоты, конечно потому, что часть тепла (внутренней работы) при нагревании идет и для изменения состояния атомов в частице, иначе не совершалось бы явлений разложения при нагревании, особенно явлений диссоциации.

** Это справедливо уже и потому, что для одного и того же вещества теплоемкость меняется с нагреванием.

формулу и вес, ей соответствующий; во втором столбце обозначена теплоемкость* s — преимущественно по определениям Реньо (R) и Коппа (K); в третьем столбце обозначено произведение двух последних величин, т. е. частичная теплоемкость P·s; в четвертом означено число *n* атомов в частице; в пятом d — удельный вес**; в шестом — объем частицы P : d; в седьмом поставлены числа, выражающие атомную теплоемкость P·s : n.

Твердые тела P	s	P.s	*n*	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{P \cdot s}{n}$
MgO = 40	0,2439 R	9,8	2	3,64	11,0	4,9
LiCl = 42,5	0,2821 R	12,0	2	2,0	21,2	6,0
NaCl = 58,5	0,2140 R	12,5	2	2,1	27,2	6,2
KCl = 74,6	0,1730 R	12,9	2	2,0	37,3	6,4
CuO = 79,4	0,142 R	11,3	2	6,2	12,8	5,6
ZnO = 81,2	0,1248 R	10,1	2	5,6	14,5	5,0
ZnS = 97,2	0,1230 R	12,0	2	4,0	24,3	6,0
CuCl = 98,9	0,1383 R	13,7	2	3,5	28,0	6,8
KBr = 119,1	0,1132 R	13,5	2	2,7	44,5	6,7
AgCl = 143,5	0,0911 R	13,1	2	5,4	26,3	6,5
KJ = 166,1	0,0819 R	13,6	2	3,06	54,3	6,8
HgO = 216	0,0518 R	11,2	2	11,1	18,4	5,6
PbO = 223	0,0512 R	11,4	2	9,3	24,0	5,7
HgS = 232	0,0512 K	11,9	2	8,1	28,5	5,9
AgJ = 235	0,0616 R	14,5	2	5,3	43,8	7,2
HgCl = 235,5	0,0521 R	12,3	2	7,0	33,6	6,1
PbS *** = 239	0,0509 R	12,2	2	7,2	32,0	6,1
H^2O = 18	0,474 R	8,5	3	0,918	19,6	2,8
SiO^2 = 60	0,1913 R	11,5	3	2,65	22,6	3,8

* Числа этого столбца заимствованы преимущественно из статьи Коппа (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, III, Supplementband, стр. 290 и следующие), где собраны все более точные наблюдения над теплоемкостью твердых тел.

** Числа для удельных весов заимствованы преимущественно из моего сочинения «Удельные объемы».

*** Соединения с двумя атомами в частице яснее всех других показывают зависимость частичной теплоемкости от расстояния атомов: ма-

Твердые тела P	s	P.s	n	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{P \cdot s}{n}$
MnO^2 = 87	0,159 K	13,8	3	4,8	18,1	4,6
SnO^2 = 150	0,0993 R	14,0	3	6,8	22,0	4,7
Cu^2O = 142,8	0,111 K	15,9	3	5,7	25,0	5,3
CaF^2 = 78	0,2149 R	16,8	3	3,18	24,5	5,6
$CaCl^2$ = 111	0,1642 R	18,2	3	2,2	50,5	6,1
$BaCl^2$ = 208	0,0896 R	18,6	3	3,7	56,2	6,2
$PbCl^2$ = 278	0,0664 R	18,5	3	5,8	48,0	6,2
$HgCl^2$ = 271	0,0689 R	18,7	3	5,14	52,7	6,2
HgJ^2 = 454	0,0420 R	19,1	3	6,2	73,2	6,4
PbJ^2 = 461	0,0427 R	19,7	3	6,38	72,2	6,6
B^2O^3 = 69,8	0,2374 K	16,6	5	1,83	38,1	3,3
Al^2O^3 = 102,8	0,2173 R	22,3	5	3,9	26,4	4,5
Fe^2O^3 = 160	0,1670 R	26,7	5	5,25	30,5	5,3
[36] Bi^2O^3 = 468	0,0605 R	28,3	5	9,0	52,0	5,7
Sb^2O^3 = 340	0,0840 R	28,6	5	4,7	72,3	5,7
MgH^2O^2 = 58	0,312 K	18,1	5	2,34	25,1	3,6
$CoSiO^3$ = 116	0,178 K	20,7	5	2,8	41,4	4,1
$CaCO^3$ = 100	0,2086 R	20,9	5	2,7	36,7	4,2
$SrCO^3$ ⊙⊙ = 147,6	0,1448 R	21,4	5	3,6	40,9	4,3
$BaCO^3$ = 197	0,1104 R	21,7	5	4,3	45,8	4,3
$PbCO^3$ = 267	0,0791 K	21,1	5	6,44	41,5	4,2

лому $P \cdot s$ соответствует и наименьшее $\frac{P}{d}$. Эту зависимость весьма близко можно выразить формулой

$$P \cdot s = 2 \cdot k + a \sqrt[3]{\frac{P}{d}},$$

где k есть истинная теполемкость атома, a — постоянный коэффициент и $\sqrt[3]{\frac{P}{d}}$ — расстояние центров частиц. Приняв $k = 2,4$, получаем a приблизительно $= 2,46$. Но подобное выражение неприменимо к соединениям с бо́льшим числом атомов в частице.

Твердые тела P	s	P · s	n	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{P \cdot s}{n}$
$KNO^3 = 101{,}1$	0,2312 K	23,5	5	2,10	47,9	4,7
$AgNO^3 = 170$	0,1435 K	24,4	5	4,34	39,0	4,9
$KClO^3 = 122{,}6$	0,194 K	23,8	5	2,35	52,2	4,7
$HgC^2N^2 = 252$	0,100 K	25,2	5	3,77	66,8	5,0
$NH^4Cl = 53{,}5$	0,373 K	20,0	6	1,52	35,8	3,3
$Na^2CO^3 = 106$	0,2728 R	28,9	6	2,47	42,9	4,8
$SiZrO^4 = 181{,}6$	0,1456 R	26,4	6	4,45	40,8	4,4
$CaSO^4 = 136$	0,178 K	24,2	6	2,94	46,2	4,0
$BaSO^4 = 233$	0,108 K	25,2	6	4,45	52,9	4,2
$KClO^4 = 136{,}8$	0,190 K	26,3	6	2,54	54,6	4,4
$KMnO^4 = 158{,}1$	0,179 K	28,3	6	2,71	58,3	4,7
$PbCrO^4 = 323{,}2$	0,090 K	29,0	6	5,95	54,5	4,8
$MgAl^2O^4 = 142{,}8$	0,194 K	27,7	7	3,52	43,4	4,0
$Na^2SO^4 = 142$	0,2312 R	32,8	7	2,6	54,6	4,5
$K^2S^2O^3 = 192{,}2$	0,197 P	37,5	7	2,59	73	5,3
$N^2H^4O^3 = 80$	0,455 K	36,4	9	1,72	47	4,0
$BaN^2O^6 = 261$	0,1523 R	39,8	9	3,18	83	4,4
$BaCl^22H^2O = 224$	0,171 K	41,7	9	3,05	80	4,6
$K^2PtCl^6 = 488{,}6$	0,113 K	55,2	9	3,59	136	6,1
$Na^3AlF^6 = 210{,}4$	0,238 K	50,1	10	2,96	71	5,0
$BaCl^2O^6H^2O = 322$	0,157 K	56,6	12	3,05	105	4,2
$CaSO^42H^2O = 172$	0,259 K	44,6	12	2,33	74	3,7
$AlKSi^3O^8 = 276{,}5$	0,183 K	51,0	13	2,60	107	3,2
$C^4H^6O^4 = 118$	0,313 K	36,9	14	1,53	77	2,6
$N^2H^8SO^4 = 132$	0,350 K	46,2	15	1,72	77	3,1
$C^{10}H^8 = 128$	0,309 All.	39,6	18	1,05	122	2,2
$CaCl^26H^2O = 219$	0,345 Pers.	75,6	21	1,61	136	3,3
$MgSO^47H^2O = 246$	0,312 K	89,1	27	1,68	146	3,3
$ZnSO^47H^2O = 287$	0,347 K	99,7	27	2,00	144	3,6
$MgK^2S^2O^86H^2O = 402$	0,264 K	106,2	31	2,05	196	3,4
$KAlS^2O^812H^2O = 474{,}5$	0,371 K	176,1	48	1,75	271	3,7
$C^{12}H^{22}O^{11} = 342$	0,301 K	102,9	45	1,60	214	2,3

Числа этой таблицы приводят к следующим выводам:

1) атомная теплоемкость твердых тел, как и газов, явственно изменяется с числом атомов, а именно так, что при уве[37]личении числа атомов атомная теплоемкость, а следовательно и внутренняя работа (отнесенная к одному атому, т. е. $\frac{P \cdot s}{n} - 2{,}4$), уменьшается. Для таких сложных тел, которые заключают в своей частице 2 или 3 атома, атомная теплоемкость приблизительно равна 6, тогда как для веществ, заключающих в своей частице много атомов, она приближается к истинной теплоемкости атома, т. е. к величине 2,4, а иногда даже становится меньше ее (как и для газов), что указывает, может быть, и на то, что внутренняя работа в сложных телах становится иногда отрицательною, т. е. при нагревании сложных тел внутренние перемещения могут служить к развитию, а не к поглощению тепла *.

2) При равном числе атомов в частице атомная теплоемкость не представляет, однако, постоянной величины, как это замечается для газов. Такое изменение зависит, по-видимому, преимущественно от влияния веса частиц или веса атомов и расстояний их. Это особенно резко и для льда, атомная теплоемкость которого едва превышает истинную атомную теплоемкость, хотя в составе его частицы нет повода допустить большего числа атомов. Для других сложных тел, содержащих 3 атома в частице, величина атомной теплоемкости приблизительно равна 6, для льда она около 3. Если обратить внимание на ту большую разность, которая существует между весом частицы льда и других тел, содержащих, как он, 3 атома, и сличить объемы (6-й столбец) частиц льда и других тел с тремя атомами, то становится очевидною зависимость атомной теплоемкости от веса и расстояния атомов при равном числе атомов. Из всех тел с тремя атомами, упомянутых в таблице, наименьший частичный вес и

---

* Это подобно тому, что при нагревании твердых тел иногда происходит сжатие, а не расширение.

наименьший объем принадлежит льду; затем следуют кремнезем, перекись марганца, SnO^2, Cu^2O, CaF^2, имеющие меньший частичный вес и меньшее расстояние атомов, чем все остальные тела этой группы; и их теплоемкость атома оказывается меньше, чем для остальных. То же самое повторяется и для других случаев.

3) Наибольшая атомная теплоемкость соответствует, таким об[38]разом, веществам, которых частичные вес и объем велики и которые содержат в своей частице малое число атомов. Для таких-то тел и замечаем, что наибольшая величина атомной теплоемкости равна 6,8. Наименьшая величина атомной теплоемкости соответствует веществам сложного состава и притом малого частичного веса и с малым расстоянием атомов. Наименьшее значение атомной теплоемкости, по всей вероятности, соответствует истинной теплоемкости атома, т. е. близко к 2,4.

4) Величина атомной теплоемкости тем меньше, чем легче атомы, чем расстояние между ними меньше и чем число их в частице больше. В самых сложных телах, особенно в так называемых органических телах, теплоемкость в твердом состоянии, по всей вероятности, будет весьма близка к теплоемкости в парообразном состоянии, т. е. внутренняя работа в таких твердых телах равна или немногим разве превышает внешнюю работу, происходящую при нагревании паров. Это отчасти объясняет нам, может быть, и то обстоятельство, что хотя теплоемкость воды в жидком состоянии значительно разнится от теплоемкости в парообразном состоянии, но теплоемкость ее в твердом состоянии мало разнится от теплоемкости в газообразном состоянии.

Таким образом, мне кажется возможным выставить следующие 3 правила для теплоемкости твердых тел:

Атомная теплоемкость твердых тел изменяется от 7 до 2. Она тем меньше, чем большее число атомов входит в частицу. Она тем меньше, чем меньше вес и объем частицы.

Эти положения вытекают при допущении того, что количества тепла, расходуемые собственно для нагревания атомов (истинная теплоемкость атомов), постоянны как для газов и

твердых тел, так и для разнообразных простых тел, что и составляет видоизменение закона Дюлонга и Пти.

Допуская эти заключения, легко объяснить и вывести как закон Неймана, так и практические правила Коппа, что не требует дальнейшего развития, а теперь остановлюсь на применении вышеприведенных законов к теплоемкости так называемых простых тел.

Все простые тела можно разделить относительно частичного их состава на 3 главных группы. В одних частица со[39]стоит из 1 атома; сюда относятся, несомненно, ртуть и кадмий, и к этому же роду элементов, по всей вероятности, относится и большинство металлов, судя по аналогии их свойств с названными металлами.

Вторую группу элементов составляют такие, которые содержат 2 атома в частице, подобно водороду, кислороду и азоту. Сюда-то и относятся бром, иод и, может быть, некоторые из других твердых простых тел. Эта группа элементов вполне соответствует сложным телам, заключающим 2 атома в частице, а потому элементы, принадлежащие к этим 2-м группам, должны, судя по предыдущему закону, представлять наивысшую атомную теплоемкость, как это в действительности и наблюдается. *Закон Дюлонга и Пти* (*отнесенный к наблюдаемой теплоемкости*) *оттого применяется к большинству твердых тел, что большинство их имеет простой частичный состав, т. е. для них* $n=1$ или 2. Для сличения теплоемкостей простых тел * вместо частичного веса можно прямо брать атомный вес, потому что, какой бы вес частицы простого тела ни был, он равен n, умноженному на атомный вес; а так как для нахождения атомной теплоемкости придется вес частицы разделить на n, то вместо этого частного и можно взять непосредственно вес атома. Это тем справедливее, что большинство металлов, вероятно, в своей частице содержит один атом.

* Эти числа всюду находятся, а потому мы их не приводим. Полнейший свод находится у Коппа, Ann. Ch. Pharm., III, Supplementband, стр. 290.

Третью группу твердых простых тел составляют такие, для которых число атомов в частице велико. Для них, как и должно ждать, судя по замеченной мною законности, атомная теплоемкость меньше, чем для предыдущих элементов, чем и объясняется отступление от закона Дюлонга и Пти, замечаемое для этих тел. Из них фосфор $\left(\frac{P \cdot s}{n} = 5{,}5 \text{ для белого, } 5{,}3 \text{ для красного}\right)$ и мышьяк (6,1) содержат по крайней мере по 4 атома*, сера (5.2) и селен (5,9) — по 6 атомов в частице, и если можно удивляться, глядя на их атомную теплоемкость, то [40] никак не тому, что она мала сравнительно с атомною теплоемкостью других простых тел, но разве тому, что величина ее больше, чем для сложных тел, заключающих то же самое число атомов и незначительно различающихся по весу частицы от названных тел.

Если для серы и селена вышеприведенное объяснение оказывается несомненным, то для кремния (атомная теплоемкость от 3,8 до 5,0 для разных видоизменений R, K), бора (от 2,4 до 2,8 R, K) и углерода (алмаз 1,76 R, графит 2,4 R, уголь 2,9 R) может еще родиться сомнение относительно его справедливости, потому что нам не известны ни плотность паров этих веществ, ни такие реакции, в которые вступают эти вещества при низших температурах, что и не дает возможности судить с точностью об их частичном весе, т. е. о числе атомов, заключающихся в их частице. Однако едва ли хоть один химик станет сомневаться в том, что углерод во всех своих видоизменениях представляет частицу весьма сложную, если обратить внимание на многие общеизвестные факты, относящиеся до этих простых тел. Нас убеждают в этом многие соображения, и я приведу три из них, относящиеся к углероду, а по аналогии справедливые также и для бора и кремния.

Во-первых, углерод во всех своих изменениях есть вещество не летучее в обыкновенном смысле. Однако между его простыми сое-

* Красный фосфор, вероятно, сложнее белого, и теплоемкость его атома меньше.

динениями мы знаем много летучих и газообразных веществ; самые простейшие даже все суть газы. Если бы в частице углерода заключалось два атома, как, например, в частице азота заключается два его атома, то окись углерода CO и углекислота CO^2 представляли бы совершенно такое же отношение к C^2, как окись азота NO и азотноватый ангидрид NO^2 относятся к азоту N. Параллелизм этот подтверждается тем, что CO и NO суть газы, не сгущающиеся в жидкость, занимающие равные объемы, тогда как CO^2 и NO^2 суть газы, сгущающиеся в жидкость и так же в парообразном состоянии занимающие одинаковые объемы. Из этого должно заключить, что и C^2 должен быть газ, как N^2. То же самое видим, сравнивая столь сходные между собою SO^2 и CO^2, SH^2 и вероятные свойства неизвестного метилена CH^2, $(C^2H^5)^2S$, кипящего при 90°, с углеводородом $(C^2H^5)^2C{=}C^5H^{10}$, кипящим около 30°, и т. п. соединений, где C, заменив S, дает тело, более летучее, труднее сгущаемое. Все это нельзя [41] понять, если допустить, что в частице угля заключается C^2 или даже C^6, а легко понять, допустив, что видоизменения углерода имеют более сложную частицу. Тот уголь, который мы знаем, есть полимерное видоизменение C^2, т. е. C^n, точно так, как обыкновенная сера S^6 есть полимер той серы S^2, которая существует только при температуре выше 800°. При некоторой температуре, вероятно, и уголь переходит в газообразное видоизменение, но эта температура должна лежать чрезвычайно высоко. S^6 переходит в S^2 не только одним нагреванием, но и в момент соединения с водородом, углеродом, кислородом и другими. Таков же, по всей вероятности, и переход углерода из C^n в C^2. Точно так, как в синеродистом водороде и в синеродистом этиле и тому подобных циановых соединениях можно предполагать ту же группировку, какая находится в газообразном синероде, но нет никакого повода признавать содержание твердого парациана, хотя последний и получается при разложении синеродистых соединений и может быть в них превращен, — точно так в летучих углеродистых соединениях должно признавать газообразный углерод C^2, а не уголь C^n, хотя последний и получается из этих соединений и в них может переходить.

Второе доказательство сложности частицы угля и графита дали исследования Броди и Бертело, получивших из них очень сложные соединения, вроде ульминовых и графитовой кислот.

Третье доказательство вероятной сложности частицы свободного углерода, по моему мнению, еще убедительнее. Я основываю его на том явственном соотношении, какое существует между водородистыми соединениями данного элемента и числом атомов, заключающихся в его частице в свободном состоянии. Хлор в свободном состоянии есть Cl^2, его водородистое соединение есть HCl, и кислоты, ему соответствующие, суть HClO, $HClO^3$, $HClO^4$. Кислород в свободном состоянии известен в виде обыкновенного кислорода O^2 и в виде озона O^3. Ему соответствуют два соединения: вода H^2O и перекись водорода H^2O^2. Оба эти вещества представляют видоизменения кислорода с заменою пая кислорода двумя паями водорода H^2. Сходство реакции перекиси водорода и озона служит тому ясным подтверждением. Сера известна в состоянии S^2 и S^6; по всей вероятности, существует и переходное состояние S^4, хотя исследование Сен-Клер-Девилля и не дает фактов в подтверждение этого. Водородные соеди[42]нения с серой суть: сернистый водород H^2S и многосернистый водород, по всей вероятности представляющий состав H^2S^3 и H^2S^5. Исследования Гофмана над кристаллическим соединением многосернистого водорода со стрихнином оправдывают это мнение так же, как и то обстоятельство, что многосернистые металлы K^2S^3, K^2S^5, BaS^3 и BaS^5, заключающие 3 или 5 паев серы, дают многосернистый водород. Кислоты, соответствующие сере, служат опять этому подтверждением, потому что представляют состав: серная кислота H^2SO^4, тритионовая $H^2S^3O^6$ и пентатионовая $H^2S^5O^6$. Подтверждением этого мнения служит также и то обстоятельство, что между тионовыми кислотами неизвестно таких, которые бы содержали более 5-ти паев серы, точно так, как между кислотами хлора нет таких, которые содержали бы более 1-го пая хлора. Таковы же и многосернистые металлы. Высшие степени соединения их с серой содержат 5 паев серы. Так, для бария известны BaO и BaO^2, соответствующие O^2, O^3, а также BaS, BaS^3 и BaS^5,

соответствующие S^2, S^4 и S^6. Частица фосфора заключает P^4; вероятно, существует изменение, заключающее P^2 и соответствующее тому состоянию, в котором находится азот N^2. Газообразный и жидкий фосфористый водород соответствуют этим изменениям фосфора, потому что имеют состав PH^3 и P^2H^2, который можно произвести из P^4 чрез замену фосфора водородом. Воспламеняемость жидкого фосфористого водорода служит до некоторой степени подтверждением справедливости вышеприведенного сравнения. Итак, существует некоторое соотношение между составом водородистых соединений данного элемента и его частичным составом в свободном состоянии; следовательно, по водородистым соединениям можно судить до некоторой степени о возможных изменениях в частице простого тела. Так как углерод образует не только простейшие водородистые соединения CH^4, C^2H^2, C^2H^4, C^2H^6, но и гораздо более сложные C^nH^{2m}, то и должно думать, что углерод может являться в самых разнообразных видоизменениях C^2, C^4, C^6 . . . C^n. Можно притом полагать, что и в обыкновенных своих видоизменениях углерод содержит много атомов в своей частице, потому что он получается в этом виде легче всего из сложных углеродистых соединений, тогда как простые его соединения трудно выделяют углерод и отличаются сравнительно большою прочностью.

[43] Итак, углерод (а, следовательно, бор и кремний) в своих видоизменениях представляет весьма сложную частицу, а потому его атомная теплоемкость должна приближаться к атомной теплоемкости самых сложных тел; она в действительности даже меньше теплоемкости большинства известных сложных тел, потому именно, что расстояние и вес атома углерода не велики. Атомная теплоемкость углерода приближается к атомной теплоемкости сложнейших тел, заключающих углерод, водород и кислород, потому что эти последние имеют также, сравнительно с числом атомов, незначительный частичный вес и малый объем, как и уголь, графит и алмаз.

Поэтому все исключения, известные до сих пор из закона Дюлонга и Пти для простых тел, объясняются частичным их составом и их свойствами. Поэтому *малая атомная теплоемкость углерода*

должна служить для нас только новым подтверждением сложности частичного состава алмаза, графита и угля и оказывается притом, что уголь, вероятно, менее сложен по своему частичному составу, чем графит, а алмаз, вероятно, есть самое сложное полимерное видоизменение углерода, как красный фосфор сложнее желтого.

Из предыдущего можно сделать следующие выводы:

1) Весьма вероятно, что истинная теплоемкость (т. е. количество тепла, расходуемое собственно для нагревания) разнородных атомов одна и та же (закон Дюлонга и Пти).

2) Но вместе с нагреванием совершается внутренняя (преимущественно для твердых) и внешняя (особенно большая для газообразных тел) работа, расходующие тем меньше тепла на каждый атом, чем больше атомов входит в частицу *; потому наблюдаемая атомная теплоемкость ($\frac{P \cdot s}{n}$) для твердых тел, как [44] и для газов, тем ближе приближается к истинной (2,4), чем сложнее (больше n) частичный состав вещества **.

---

* Как будто бы эта работа расходует{ся} только на часть атомов, удаленных от центра частицы. Атомы, близкие к центру, не участвуют в ней или мало участвуют. Эта гипотеза объясняет, почему при малом расстоянии атомов внутренняя работа мала (тело прочно), а также и то обстоятельство, что при сложности состава нагревание ведет к отрыву части атомов, к разрушению сложного тела. Нельзя ли подобным образом дойти до понимания причины выделения так называемой кристаллизационной воды и т. п.?

** Это второе приближение подтверждает и объясняет закон Дюлонга и в то же время дает возможность более точным образом руководствоваться теплоемкостью сложных тел при определении веса и числа атомов. Для подтверждения справедливости вышеприведенных соображений было бы наиболее интересно, с одной стороны, определить теплоемкость в парообразном состоянии таких веществ, как ртуть, заключающая в своей частице 1 атом (по формуле III c=0,029), и определить теплоемкость паров (вдали от температуры кипения) сложнейших органических соединений, например сложных эфиров, нафталина и т. п. С другой стороны, было бы также весьма интересно определить теплоемкость нескольких полимерных тел в твердом состоянии или по крайней мере в одном физическом состоянии; например, хотя жидких углеродистых водородов C^nH^{2n}. Она должна уменьшаться с увеличением сложности состава, но умень-

3) Теплоемкость твердых тел или, говоря точнее, внутренняя в них работа зависит не только от числа атомов, но и от их веса и расстояния, притом так, что с увеличением веса и расстояния внутренняя работа, а потому и теплоемкость возрастает *.

4) Следовательно, нет повода думать, что теплоемкость зависит от природы атомов, а только от их веса, числа и расстояния **.

5) Таким образом, теплоемкость частицы $P \cdot s$ во всех состоя[45]-ниях тел равна сумме: $n \cdot 2{,}4$ (первый член, открытый Дюлонгом, число 2,4 приблизительно) + внешняя работа частицы, зависящая от коэффициента расширения и веса одной кубической меры вещества (этот член мал для твердых тел, значителен для газов) + + внутренняя работа частицы, которая есть функция сложного вида от n (число атомов в частице), P (веса частицы) и d (плотность, от которой зависит расстояние атомов). Этот последний член тем значительнее, чем n меньше и чем P и $\frac{P}{d}$ больше ***.

шение не должно быть быстрым, потому что, хотя число атомов в частице возрастает, но зато вес и расстояние атомов также увеличиваются.

* Зависимость теплоемкости от расстояния, несомненно, видна также из того, что с нагреванием теплоемкость данного тела, как известно, возрастает, причем также увеличивается и расстояние.

** Копп считает, что теплоемкость углерода в свободном и соединенном состоянии должно принять = 1,8, потому что атомы этого тела составлены *проще* атомов других простых тел. Нам кажется достаточным для объяснения этого принять: 1) что внутренняя работа в углероде и в углеродистых соединениях меньше, чем в металлических, потому что 2) вес *атома* мал, 3) расстояние атомов мало и 4) сверх того, потому что углеродистые вещества и сам уголь *сложнее* большинства других соединений по числу атомов, входящих в частицу. Если вес атома лития меньше, чем углерода, зато расстояние его атомов более, чем углеродных. Что касается до влияния так называемого строения химических соединений на их теплоемкость, то оно не может быть велико, судя по известным примерам, но отрицать его влияния не думаю.

*** Справедливость этого можно извлечь из примеров вышеприведенной таблицы, доказывающих: 1) что при равных n и P теплоемкость частицы P·s возрастает с увеличением P/d, 2) при равных n и P/d с возрастанием P и 3) при равных P и P/d частное Ps/n возрастает с уменьшением n. Если сравним два тела с равным числом атомов (?), но не одинаковым весом и расстоянием атомов, то всегда при увеличении P и P/d возрастает и P·s.

6) Так как нам неизвестно с точностью число атомов, входящих в частицу большинства солей и окисей, для которых преимущественно наблюдалась теплоемкость *, то и нет возможности вывести точную зависимость внутренней работы от веса и расстояния атомов, но зато со временем, когда число наблюдений над теплоемкостью хорошо известных сложных тел возрастет, эти числа дадут, вероятно, возможность судить о числе атомов, т. е. о полимерном состоянии, в каком находятся минеральные вещества при обыкновенных условиях температуры.

Главную цель этой статьи составляет обобщение закона Дюлонга, объяснение замеченных от него отступлений. Все прочее служит только для этой главной цели, а потому важнейшим выводом я считаю доказательство сложности частицы углерода в свободном состоянии, что ускользало, сколько мне известно, от внимания химиков. По моему мнению, частица углерода в свободном состоянии сложнее частицы всех прочих известных нам простых тел. Полагаю, что это находится в связи с некоторыми [46] особенностями органических соединений ** и что этим объясняется в некоторой мере великое затруднение в превращении угля в другие соединения и высокая температура, для того необходимая, как это замечено и для других сложных полимеров. Когда уголь реагирует, часть тепла тратится на разъединение его атомов, а его образование должно сопровождаться выделением тепла. В термохимических исследованиях должно принять это во внимание.

(ЖРХО, Т. II, вып. 2, 1870, стр. 28—46)

* Так, например, в квасцах можно принять Al, Al^2, а может быть, и более атомов алюминия.

** Оттого аналогов органических соединений можно ждать скорее всего для кремния, бора и серы, чем для каких-нибудь других простых тел. Кремниевые аналоги уже стали известны, борные должно ждать. BN и SN, по моему мнению, лучшие аналоги парациана. Я имею в виду попытки получения настоящих циановых соединений, в которых углерод заменен серою, предполагая выйти из хлористой серы, водородосернистой кислоты Шютценбергера SH^2O^2 (аналог муравьиной кислоты и, как она, одноосновной) и из сернистой кислоты как аналога угольной. Мне кажется, что амиды и нитрилы сернистой кислоты дадут сернистоазотистые соединения, аналогические циановым.

Извлечение из реферата «О вычислении теплоемкости химических соединений»

[200] Как известно, *атомные теплоемкости* газообразных элементов (здесь, как и везде в дальнейшем, при постоянном давлении)= = 3,4, а атомные теплоемкости твердых элементов=6,4, однако часто имеют место отклонения, которые заставили Коппа (Ann. Ch. Pharm. Suppl., 3, 336) отрицать всеобщность закона Дюлонга и Пти. С другой стороны, последователи механической теории теплоты (Хирн, Е. Шмидт, Дюпре, Буфф, Бэдекер) пришли к заключению о числе атомов в химических соединениях, которые совершенно противоречат химическим данным. Дальше я покажу, что при более точном определении молекулы отклонения от закона Дюлонга и Пти исчезают...

[203] *Атомные теплоемкости твердых тел колеблются от 7 до 2. Они уменьшаются с увеличением числа атомов в молекуле и при уменьшении веса и объема молекулы.*

Если мы истолкуем закон Дюлонга и Пти в том смысле, что *истинные атомные теплоемкости* элементов (т. е. количество тепла, служащее только для подъема температуры) для всех элементов равны, то получим не только закон Неймана, но и правило Коппа.

Некоторые элементы содержат в молекуле только *один* атом (Hg, Cd. . .), другие *два* (H_2, O_2, J_2. . .). Такие элементы должны обладать также наивысшей атомной теплоемкостью, что и на самом деле подтверждается опытом (ср. Kopp, Ann. Ch. Pharm. Suppl., 7, 290).

Поэтому *закон* Дюлонга и Пти (принимая во внимание наблюденные атомные теплоемкости) *пригоден в большинстве случаев*, *так как молекулы элементов чаще всего построены просто* (n=1 или =2).

Но существуют и элементы, у которых число атомов в молекуле велико. Такие элементы будут обладать *меньшей* теплоемкостью и поэтому будут обнаруживать отклонение от закона Дюлонга и Пти. Для *белого фос*[204]*фора* $\frac{P \cdot s}{n} = 5{,}5$, а для *красного* (более сложного)=5,3. Для As=6,1. P и As, как известно, содержат по меньшей мере 4 атома в молекуле. Для S=5,2 и Se=5,9 можно принять 6 атомов в молекуле, а потому мы последовательно прихо-

дим к заключению, что у Si=3,8 — 5; B=2,4 — 2,8; у C=1,76 (алмаз) — 2,9 (уголь) молекулы должны быть построены еще сложнее.

Высокому молекулярному весу *углерода* прежде всего соответствует его нелетучесть. Но CO и CO_2 — газы, так же как NO и NO_2, и потому может существовать газообразный C_2, подобно N_2. Если сравним SO_2 с CO_2, H_2S с CH_2 (?), $(C_2H_5)_2S$ с C_5H_{10}, то увидим, что вступление C на место S ведет к тому, что молекула становится более летучей и менее связанной. Обычный углерод есть C_n и только при чрезвычайно высоких температурах он переходит в C_2. Но как сера (S_6) в моменты соединения с O, H. . . переходит в S_2, так же и C_n в одинаковых условиях переходит в C_2. Хотя из летучих соединений углерода можно получить обычный уголь (C_n), но, однако, также мало предположения о наличии C_n в этом соединении, как и признания парациана в цианистых соединениях, который эти тела выделяет при нагревании. Напоминаем далее об образовании гуминовых тел (Бертело) и графитовой кислоты (Броди) из угля.

Наконец, если мы рассмотрим кислоты *хлора*, то заметим, что они содержат не *больше* одного атома хлора Cl_1 в молекуле; *кислород* существует в виде O_2 и O_3 и соответственно образует H_2O и H_2O_2, т. е. *озон*, в котором O заменен на H_2. *Сера* — S_6, и соответственно она дает сульфиды и кислоты серы, которые содержат до 5S в молекуле (пятисернистый барий, пентатионовая кислота), но *не больше*. P_2H_2 мы можем рассматривать как P_4, в котором P_2 заменены на H_2. Эти факты, которых можно привести много, указывают на то, что существует известное соотношение между водородистыми соединениями элемента и самой его молекулой в свободном состоянии. Ввиду того, что получаются только углеводороды CH_4, C_2H_4. . . C_nH_m, то и углерод, так же как и O, S, P, As. . ., может встретиться в виде различных модификаций C_1, C_2. . . C_n.

Известно, что наиболее богатые углеродом органические соединения легче всего дают обычный уголь (C_n). *Следовательно, малая теплоемкость углерода доказывает только сложность его молекулы.*

Вышеприведенные рассуждения можно свести к следующим выводам:

1) *Истинная теплоемкость* (т. е. тепло, необходимое только на повышение температуры) *одинакова для всех элементов.*

2) *При нагревании тела происходит, кроме внутренней работы* (особенно у твердых тел) и внешняя работа (особенно у газов), *которые тем меньше требуют тепла на каждый атом, чем больше атомов в молекуле.* Это, вероятно, можно объяснить тем, что в ней принимают участие только атомы, лежащие дальше от центра молекулы. Тогда становится понятным, что при малых расстояниях между атомами внутренняя работа мала (тела — устойчивы) и что при нагревании сложных молекул происходит их распад (например, выделение кристаллогидратной воды).

3) *Теплоемкость, или, скорее, внутренняя работа элементов зависит от числа атомов, их веса и их расстояния, так что она при увеличении веса и расстояний атомов соответственно увеличивается.* Это подтверждается также тем известным фактом, что теплоемкость растет при повышении температуры. Поэтому теплоемкость не может зависеть от *природы* элементов; хотя *строения* молекулы отрицать нельзя, но обусловленное им влияние должно быть очень незначительным. По Коппу теплоемкость углерода наименьшая, когда молекула наипростейшая.

Мои соображения приводят как раз к обратному заключению.

[205] *Теплоемкость* частицы $P \cdot s$ равна $2{,}4 \cdot n +$ *внешняя работа молекулы* (зависящая от коэффициента расширения и веса кубической единицы объема тела) + *внутренняя работа* (зависящая от n, P, d). Последний коэффициент тем больше, чем меньше n и чем больше P и $\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{d}}$.

Ввиду того, что число атомов для большинства солей и окислов неизвестно, внутренняя работа не может быть точно вычислена. Это сделается возможным тогда, как только будет больше наблюдений над удельными теплоемкостями.

5) *Углерод в свободном состоянии обладает наиболее сложной молекулой* из всех элементов. Отсюда неактивность свободного угля, высокая температура, которая необходима для всех его реак-

ций. Если уголь вступает в реакцию, то теплота поглощается на расшатывание его атомов. Если углерод делается свободным, то тепло также должно освободиться. Это нужно принимать во внимание при термохимических исследованиях.

Из вышесказанного следует, что тела, подобные органическим соединениям, будут скорее всего найдены среди производных Si (Велер, Фридель, Ладенбург), B и S, BN и SN — ближайшие аналоги парациана. Исходя из кислоты Шютцентергера SH_2O_2 (аналогичной такой же одноатомной муравьиной кислоте CH_2O_2), хлористой серы или SO_2, должно быть возможно приготовить ее цианистые соединения, в которых C заменен на S. Наконец, мои соображения делают желательными определения теплоемкостей таких элементов в газообразном состоянии, молекула которых состоит из одного атома (Hg, Zn. . .). Далее желательно определение теплоемкостей сложных органических соединений (нафталина, разных родов эфиров. . .) в состоянии совершенного газа и, наконец, полимерных соединений в твердом или по крайней мере в одинаковом состоянии (углеводороды C_nH_{2n}). В последнем случае теплоемкость при увеличении молекулы должна уменьшаться, но лишь постепенно, так как одновременно растет не только число атомов, но и молекулярный вес и междуатомные расстояния.

(«Zeitschrift für Chemie»,
т. VI, 1870, стр. 200—205)

2m

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Первые суждения о весе частиц химических соединений были сделаны почти независимо от изучения плотности паров, на основании чисто химических отношений тел. Сведения эти исправлялись, наблюдались и получили прочную опору в применении закона Аво-

гадро, Ампера и Жерара. Но и ныне этот закон не может быть применен к огромному числу веществ, не превращающихся в пар, а потому для этих тел неизбежно руководствоваться в определении частичного веса пока только одною совокупностью имеющихся химических и физических сведений об этих телах. Это замечание имеет большое значение при рассмотрении так называемых минеральных соединений, большинство которых относится к классу нелетучих веществ, а в особенности к рассмотрению солей, из которых только немногие летучи. Ныне же к этим веществам вовсе не применяется понятие о частице, а состав их выражается почти исключительно эквивалентными формулами, т. е. соли сравниваются с летучими соединениями тех же кислотных остатков, т. е. с самыми кислотами или с их эфирами. Подобная система эквивалентного сличения состава солей с эфирами была проведена Жераром с полнотою чрез целый ряд минеральных соединений, но уже с тех пор эти эквивалентные формулы претерпели изменение на основании термических паев, преимущественно вследствие настояний Каницаро. Но при этом все же-таки состав минеральных соединений выражается обыкновенно простейшими или эмпирическими формулами и никаких суждений о частичном весе к этим последним не применяется, а между тем очевидно, что для суждений о природе окислов и солеобразных тел, равно как и множества подобных веществ, весьма важно было бы иметь хотя некоторые сведения о частичном их весе. Судя по тому, что многие летучие элементы образуют нелетучие окислы и солеобразные соединения, можно думать, что большинство ныне применяемых химических формул должно быть увеличено в несколько раз для выражения частичного веса этих соединений. В некоторых случаях это удостоверено с положительностью. Так, напр., для фосфама Гладстон доказал определением плотности паров, а Вихельгауз подтвердил, что простейшая формула PNO должна быть утроена. Лоран для выражения тех различий, которые замечаются в составе кремнеземистых соединений, допустил существование многих полимерных видоизменений кремнезема. Такое же представление он применил к рассмотрению вольфрамовых соединений, и раствор

метавольфрамовой соли он считал полимерным изменением обыкновенной вольфрамовой кислоты. Подобное же суждение применено Фреми в его исследовании над метаоловянною кислотою, которую он считает полимером обыкновенной оловянной кислоты. В исследованиях последнего времени над непредельными соединениями железа, олова и тому подобными очень часто применялись подобные удвоенные или утроенные, словом — полимерные формулы солеобразных тел, причем обыкновенно исходят из представлений об атомности входящих элементов и стремятся формулы непредельных соединений подчинить искусственному представлению о неизменной атомности элементов, входящих в соединение. Так, неоднократно, несмотря на сделанные определения плотности паров, высказывалось мнение, что каломель представляет частичный вес не HgCl, но Hg^2Cl^2. Точно так еще недавно Вин{клер?}⊙⊙ соображения подобного рода применил к определению веса частицы хлористого серебра, которое он считает Ag^2Cl^2, считая серебро за элемент двуатомный, хотя и обладающий атомным весом 108, а не 216, как то принял Гентер. Таким образом, уже существуют многие попытки к установлению частичного веса солеобразных тел, хотя плотность их паров и остается нам неизвестна. Эти попытки, по моему мнению, вполне законны, потому что понятие о частице, составляющее силу и особенность нынешнего направления в химии, не может не быть применено и к таким веществам, которые до сих пор в пары не превращены. В дальнейшем изложении я постараюсь показать необходимость применения полимерной формулы к выражению состава кремнезема, но предварительно сделаю несколько замечаний о самой полимеризации, руководствуясь при этом теми сведениями, которые имеются в этом отношении о летучих углеродистых веществах, составляющих образец для изучения всех остальных химических соединений.

Предельные углеводороды C^nH^{2n+2} и все им соответствующие продукты замещения C^nX^{2n+2} не обладают способностью ни к соединениям, ни к полимеризации. Если некоторые из предельных веществ способны к соединению с кристаллизационною водою, то это

объясняется просто существованием нормальных гидратов. Так, напр., щавелевая кислота есть кислота предельная, но она способна соединяться с двумя паями кристаллизационной воды, потому что отвечает предельному углеводороду C^2H^6, а высший гидрат, ему соответствующий, должен иметь состав $C^2(OH)^6$. Таков и есть состав кристаллической щавелевой кислоты. Подобные высокие гидраты, как мы знаем из всей совокупности сведений об углеродистых веществах, не могут существовать в ряде производных, так как на 1 атом углерода может содержаться не более как 1 водяного остатка, следовательно на C^2 может содержаться только $(OH)^2$. Затем, сколько мне известно, нет ни одного достоверного случая соединения предельного, углеводородного вещества с какими-либо другими предельными частицами, а полимеризация и есть соединение двух одинаково предельных частиц, следовательно невозможно для предельных углеводородных соединений явление полимеризации, как то показывает и самый факт. Непредельные соединения, напротив того, обладают способностью достигать чрез соединения с целыми частицами (H^2, HCl, H^2O, Cl^2, HJ, H^2SO^4 и так далее) до предела углеродистых соединений и потому им свойственно соединяться и между собою, т. е. полимеризировать. Так, полимеризируют и углеводороды, гомологические этилену C^nH^{2n} и в особенности легко — гомологи ацетилена C^nH^{2n-2}. Так, самый ацетилен превращается, как показали опыты Бертело, в бензол, C^6H^6, в стирол, C^8H^8, и точно так же группа терпентинного масла C^5H^8 способна чрез полимеризацию давать разные полимерные видоизменения этого вещества: C^5H^8, $C^{10}H^{16}$, $C^{15}H^{24}$, $C^{20}H^{32}$ и т. д. Альдегиды, характеризующиеся способностью к соединению с H^2 (дают спирт), с O (дают кислоту), способны также соединяться между собою, образуя полимерные видоизменения, известные как в жирном, так и в ароматическом ряде. Точно так же синеродистые соединения, способные удерживать H^2 или H^4 (реакция Бекетова и Мендиуса), или H^2O, или $2H^2O$ (превращаются в амиды и аммиачные соли), обладают, как известно, также и способностью к полимеризации, чему мы видим подтверждение не только в CN, Cl, но и в CNO, CNOH, C^2H^5CN и тому подобных.

Словом, те вещества, которые считаются непредельными и обладают способностью соединяться с другими частицами, имеют способность и к взаимному между собою соединению, т. е. способны полимеризировать.

На основании этих соображений должно было бы ждать, что предельные соединения, отвечающие другим элементам, будут относиться таким же точно образом и в своих окончательных формах соединения не будут обладать способностью ни к соединениям, ни к полимеризации. Но в действительности такое предположение совершенно несправедливо, потому что ни для одного элемента, кроме углерода, до сих пор неизвестно истинного предела соединений. Зная для углерода предельную формулу CX^4, чрез гомологические изменения ее мы получаем понятие обо всех предельных формах углеродистых соединений C^nX^{2n+2}. Форма CX^4 постоянна для углерода не только для соединений с кислородом, но и для соединений с водородом, хлором и другими элементами; ни для одного другого элемента подобного постоянного предела мы не имеем. Так, для фосфора предел соединений с водородом представляет соединение PX^3, а для соединений, содержащих хлор, кислород и другие элементы, необходимо допустить форму PX^5. Ряд подобных же явлений известен и для всех других элементов. Притом соединение с одним каким-либо элементом не исчерпывает способности к соединениям; известно, что такие предельные формы, как $SiCl^4$, обладают еще ясно развитою способностью к соединениям с частицами других тел, как показали исследования Вебера и многих других. Поэтому в предельных неуглеродистых соединениях должно допустить еще способность к новым соединениям, а следовательно и нельзя отрицать способности к полимеризации. В применении тех понятий, которые выработались над изучением углеродистых веществ, в применении их к соединениям других элементов, в этом отношении должно быть весьма осторожным, чтобы не впасть в неестественное сближение, и по этой-то причине применение атомного представления о строении веществ ко всем соединениям нельзя считать столь же последовательным, как оно последовательно при изучении угле

родистых веществ. Яснее всего это выражается, по моему мнению, при сличении соединений кремния и углерода, к которому я теперь и перейду, потому что кремний во всех отношениях есть ближайший аналог углерода и для него, более чем для какого бы то ни было элемента, должно было бы ждать полного подобия в его соединениях с соединениями углерода. Такое подобие действительно существует, как то показывает ряд замечательных исследований, сделанных в этом отношении Фриделем и Ладенбургом. Известно, что они успели получить целый ряд соединений кремния, в которых часть углерода заменена кремнием. Если сличить свойства ныне уже изученных соединений кремния и углерода, то замечается следующий общий вывод: при одинаковом составе соединения кремния представляют больший удельный объем и низшую температуру кипения, чем соответственные соединения углерода. Чтобы найти этому подтверждение, достаточно взглянуть на прилагаемую таблицу.

Такое же правильное отношение между свойствами кремневых и углеродистых соединений существует и в химическом отношении. Все соединения кремния представляют бо́льшую энергию, легче вступают в реакцию, чем соответственные соединения углерода. Так, хлористый углерод не изменяется водою, а хлористый кремний тотчас реагирует с нею. Точно таков же кремнехлороформ по отношению к углеродному хлороформу; таково же отношение и эфиров, кремневого и Бассета. Вышеуказанные соединения кремния летучи, плотность паров их определена, и вышенаписанные формулы представляют их частичный состав, по которому видно, что эти соединения кремния действительно составлены совершенно точно так же, как и соответственные соединения углерода. Поэтому вышеприведенное правило должно формулировать таким образом: когда в частице углеродистого вещества атом углерода заменяется атомом кремния (замещения нескольких атомов друг другом мы еще не знаем), тогда получается соединение, несколько более летучее и представляющее несколько больший частичный объем. Такого рода отношение справедливо даже и при сличении углерода и кремния в свободном

состоянии, потому что кремний представляет больший объем (11) атома, чем углерод, объем атома которого даже в форме алмаза не более 6; а для кремния и углерода в свободном состоянии, как я старался это развить в статье «О теплоемкости»,⊙ должно допустить полимерное состояние, т. е. в их частице надо признать соединение многих атомов.

Эта правильность соотношений между углеродистыми и кремневыми соединениями оправдывается даже и для солеобразных соединений, образованных кремнием и углеродом. Так, напр., кремнеизвестковая соль в форме волластонита $CaSiO^3$ представляет удельный вес 2,8, а потому и объем частицы равен 41,4, а углеизвестковая соль $CaCO^3$ представляет в состоянии аррагонита объем {33,8}, а в состоянии известкового шпата {36,7}. Следовательно, здесь замена углерода кремнием ведет к тому же результату увеличения объема, как и в летучих соединениях углерода.

Но такой параллелизм совершенно нарушается, когда мы переходим от CO^2 к SiO^2: первое тело есть газ, а второе тело — и трудноплавкое и нелетучее. Судя по тому, что замена двух паев хлора кислородом в большинстве случаев без перестройки частицы производит уменьшение в объеме на . . ., должно ждать, судя по объему хлористого углерода, что объем CO^2 будет=. . ., а объем SiO^2 будет= . . . ⊙. Для угольного ангидрида это и оправдывается, и мы знаем, что формулы CCl^4 и CO^2 суть действительно частичные формулы хлористого углерода и угольного ангидрида. Но для кремнезема объем несравненно менее, чем вычисляемый подобным образом; он не только менее вычисляемого, но и гораздо менее, чем для угольного ангидрида. Действительно, плотность двух видоизменений кремнезема, а именно кварца и опала=2,6 и 2,2, а потому в этих состояниях кремнезем представляет объем 22 и 27, несравненно меньший, чем объем CO^2, который=44. Правда, что угольный ангидрид при этом взят в таком состоянии, которое значительно отличает его от состояния кремнезема, но можно с уверенностью утверждать, что объем угольного ангидрида не будет ни при какой температуре равен объему кремневого ангидрида, потому что раз-

ница в объемах этих подобных ангидридов весьма велика, и если при 0° угольный ангидрид представляет значительный коэффициент расширения, как показали определения Дриона и Андреева, то из этого еще не следует, чтобы это расширение и всегда для угольного ангидрида было весьма значительно; расширение для него определено при температурах высших, чем температура кипения, и даже близких к абсолютной температуре кипения, а при этих температурах, как показали мои исследования, даже такие тела, как спирт, вода и эфир, представляют значительный коэффициент расширения, хотя при обыкновенных температурах, т. е. ниже их кипения, они представляют обычный незначительный коэффициент расширения. Поэтому можно утверждать, что объем угольного ангидрида при охлаждении сперва будет быстро уменьшаться, но когда он дойдет до {—} 70°, то {есть} до точки кипения этого вещества, его уменьшение будет уже незначительно и нельзя думать, что это уменьшение дойдет до такой цифры, какую представляет объем кремнезема. Притом при переходе в твердое состояние угольный ангидрид, может быть, опять расширится, и во всяком случае нет никакого повода утверждать, что объем сократится вдвое и сделается когда-либо для угольного ангидрида равным объему, свойственному кремневому ангидриду. Это совершенно согласно с различием свойств, замечаемым между CO^2 и SiO^2. Мы видели для аналогически составленных углеродных и кремневых соединений, что первые труднее летучи, чем вторые, а здесь явление не только противоположное, но и в высокой мере различное. Частицы CO^2 несравненно более удалены, чем частицы SiO^2, и эти последние потому нелетучи, тогда как первые легко превращаются в парообразное состояние. Я не вижу другого способа объяснения причины такого различия между CO^2 и SiO^2, как способ допущения в последнем веществе полимеризации; полимеризация всегда ведет к увеличению температуры кипения и к уменьшению объема. Если мы сравним плотность двух полимеров, то всегда найдем увеличение плотности при увеличении частичного веса. Ряд углеводородов, гомологических маслородному газу, это подтверждает с положительностью. Низшие гомологи,

в роде амилена, представляют удельный вес около 0,6, а высшие гомологи представляют удельный вес около 0,9. Такое же явление замечается и в других случаях: так, бензол представляет удельный вес 0,96, а полимерный ему дитолил $C^{14}H^{14}$ имеет удельный вес 0,98. Если бы мы сравнивали гомологи маслородного газа для простой эмпирической формулы CH^2, то заметили бы, что объем амилена (частичный вес C^5H^{10}) для $CH^2=\{21,1\}$, а для цетена (частичный вес $C^{16}H^{32}=\{17,4\}$). Первое вещество кипит при 30°, а второе — при 175°. Возвышение температуры кипения повлекло за собою уменьшение в объеме при сравнении равных весовых количеств. Такое понятие даже совершенно согласно с общепринятым представлением о влиянии уплотнения на температуру кипения, что и формулировано мною в моей Органической Химии, страница. . .⊙⊙. Поэтому, если кремнезем столь резко отличается от угольного ангидрида по своим физическим свойствам, по своей температуре кипения и по своему объему, необходимо допустить, что при его образовании произошла полимеризация и притом в гораздо высшей мере, чем в том случае, когда амилен переходит в цетен; в последнем случае полимеризация произошла почти в 3 раза, а здесь необходимо допустить полимеризацию еще в гораздо большей мере. Это значит, что истинного аналога угольного ангидрида в кремневом ряду мы не знаем. Он должен был бы быть телом газообразным, представляющим объем, близкий к 44, а тот кремнезем, который нам известен, есть его полимер Si^nO^{2n}. Степень полимеризации, т. е. величина n, здесь нам пока совершенно не известна, но, мне кажется, со временем будет возможность получить, если только исследователи обратят внимание на необходимость допущения такой полимеризации и направят свои опыты на решение задачи этого рода.

Выставленное здесь отношение между угольным и кремневым ангидридом составляет главный повод в необходимости принятия полимеризации при образовании кремнезема. Но это не есть единственный повод, заставляющий принять такое заключение. Я вкратце перечислю те другие соображения, которые наводят на представление такого же рода. . .⊙⊙

Сличение свойств двух {видо} изменений кремнезема показывает, по-видимому, что в опаловом изменении произошла меньшая полимеризация, чем в кварцевом. Это видно из меньшей плотности и из более легкой способности реагировать, которые свойственны опаловому видоизменению сравнительно с кварцевым. Нет никакого сомнения, что в кремнеземистых солях входит то или другое или некоторое, в отдельности еще не известное изменение кремнезема. Это можно доказать изменением объемов, замеченным при образовании кремнеземистых соединений. Целый ряд таких минералов, которые легко разъедаются кислотами и выделяют студневидный кремнезем, представляет такую плотность, что при образовании этих минералов никак нельзя допустить присутствие кварца, потому что при этом допущении оказывается расширение в момент образования кремнеземного соединения из окисла, как это видно из прилагаемого сопоставления.

Даже в полевом шпате, альбите и тому подобных, трудно изменяемых кислотами минералах находится, по-видимому, {видо-} изменение, менее плотное, чем кварц, потому что объем окислов, заключающихся в полевом шпате={199,3}, а объем происходящего полевого шпата={222,7} ⊙⊙, если принять, что он образовался при посредстве кварца. Допуская же, что в нем содержится кремнезем в такой же мере полимеризации, в какой он содержится в опале, получим для полевого шпата отсутствие изменения объема при его образовании, что во всяком случае гораздо вероятнее, чем возможность расширения. Приложение подобного способа сличения к исследованию кремнеземистых соединений должно по моему мнению, дать первый способ к решению вопросов о частичном весе таких соединений, а исследование состава тех, наиболее чистых кремнеземистых соединений, в которых должно допустить кварцевое или опаловое изменение кремнезема, может привести к определению величины полимеризации, различающей оба эти состояния кремнезема.

В доказательство сложности частичного состава кремнезема можно привести еще то общеизвестное обстоятельство, что гидраты его представляют коллоидные формы, так как коллоидное состояние

известно только для тел, обладающих значительным частичным весом и большим частичным объемом, как это подтвердил и Грем в своих первых исследованиях над коллоидами и как это было развито Барановым в «Химическом Журнале» за 1870 год, стр. ... Мне кажется только одна сторона учения о коллоидах неправильно поставленною, а именно: обыкновенно утверждают вместе с Гремом, что коллоиды не обладают способностью кристаллизоваться, но это не подтверждается над хорошо известными примерами. Гидраты глинозема и железа, обладающие коллоидными свойствами, являются одни в природе в кристаллическом виде; даже часть белковых веществ, а именно некоторые составные части кровяных шариков, как известно, способны кристаллизоваться. Мне кажется, нет никакой необходимости противополагать коллоидное состояние кристаллическому. Первое можно представить себе как зависящее от сложности частицы и от малого различия в частичных притяжениях по разным направлениям. От этой причины коллоиды и трудно кристаллизуются, так как кристаллизация зависит от различия притяжения частиц по разным направлениям. Вся сущность вопроса о различии кристаллоидов от коллоидов всего проще сводится на различие в величине частиц: кристаллоиды обладают малым весом и объемом частицы, а коллоиды — значительным весом и объемом. В этом смысле окристаллованный кремнезем в форме горного хрусталя и тридимита будет представлять два кристаллических состояния кремнезема, отвечающие двум видоизменениям этого вещества, известным и в некристаллической форме, и в виде гидратов, а также и в состоянии солеобразных соединений.

Та связь и те реакции, которые замечаются между разными коллоидами, подтверждают справедливость предыдущего заключения. Так, глинозем и кремнезем дают, как известно, множество различных взаимных соединений и оба суть коллоиды и, следовательно, по предыдущему, оба суть полимерные, сложные окислы, могущие давать много различных степеней соединений именно потому, что вес их частицы сравнительно сложен. Но наиболее осязательное этому доказательство мы видим в исследованиях Мариньяка над

кремневольфрамовой кислотой. Метавольфрамовая кислота есть не что иное, как растворимая, коллоидная форма вольфрамового гидрата. В смеси с кремнеземом она образует кремневольфрамовую кислоту, в которой заключается на 12 паев вольфрама 1 пай кремния. Мариньяк утверждает, что состав этой кислоты равен$=SiW^{12}H^8O^{42}$ и сложность этого состава, а также и сходство солей, образованных этою кислотою, с обыкновенными солями метавольфрамовой или коллоидной кислоты показывает, что при образовании такой кремневольфрамовой кислоты не произошло значительного частичного перестроения, что и согласно с тем предположением, которое развивается в этой статье. Вольфрамовая кислота точно такая же полимерная, как и кремнезем, и здесь произошло не что иное, как замена в полимерной форме части вольфрамового ангидрида кремневым. Таков же состав и фосфорномолибденовой кислоты; она также представляет большое содержание паев молибдена на 1 пай фосфора, чем и подтверждается возможность скопления многих атомов таких веществ, как молибденовый ангидрид, в одну сложную, коллоидную частицу.

Коллоидным характером, а следовательно и полимерными свойствами, обладает, как известно, и огромный ряд основных гидратов. Так, гидраты окиси свинца, висмута, меди, магнезии, церитовых металлов и тому подобных выделяются в студенистой форме, свойственной гидратам глинозема, кремнезема и тому подобных. Они являются также и в разных состояниях, и для них подтверждение в справедливости сложного состава находится при сличении состава их так называемых основных солей. Здесь дело в следующем: если бы такая соль, как $Pb^3Cl^2O^2$ (природный мендипид), отличалась значительно по частичному весу и составу от хлористого свинца $PbCl^2$, то, конечно, и в физических свойствах этих двух веществ значилось бы значительное различие. Но этого в действительности нет, а потому весьма вероятно, что и хлористый свинец обладает большею сложностью своего частичного состава, чем мы то изображаем обыкновенно. Плумбэтил и плумбметил по крайней мере близки по температуре кипения с соответственными соединениями

углерода. При образовании их не произошло еще полимеризации, а хлористый свинец нужно уподобить по крайней мере хлоробензолу, т. е. жюлиновскому хлористому углероду. Ведь и этот последний представляет простой состав CCl, а в действительности оказывается полимерною формулою C^6Cl^6. Так точно, вероятно, и для хлористого свинца мы имеем дело не с $PbCl^2$, а с какою-либо полимерною формулою Pb^mCl^{2m}; представим, напр., что $m=12$, тогда получим: хлористый свинец $Pb^{12}Cl^{24}$, хлорокись свинца, получаемая при накаливании хлористого свинца на воздухе, $=Pb^{12}O^6Cl^{12}$, основная соль, образующаяся при действии аммиака на раствор хлористого свинца, $=Pb^{12}O^6(OH)^6Cl^6$, а мендипид$=Pb^{12}O^8Cl^8$. При таком представлении о составе этих основных солей связь их с хлористым свинцом, а также и сходство с ним по физическим свойствам подтверждается и одинаковым их частичным составом. То же самое суждение применяется и к другим основным солям.

Таким образом, сличение физических свойств соответственных соединений и разнообразие в составе, замечаемое для многих сходных минеральных соединений, заставляет допустить для многих из них существование полимеризации. Допуская же ее, мы прежде всего объясним себе то значительное различие, какое замечается в характере многих, так называемых минеральных соединений по сравнению их с известными поныне летучими металлоорганическими соединениями. Находясь в металлоорганическом соединении, металл еще не полимеризован, а полимеризация наступает при переходе в соли и окиси. Мы имеем в большинстве случаев дело с полимерными формулами, которые выражаем, однако, обыкновенно неполимерными формулами, а потому нас и поражает то различие, какое имеют одни и те же элементы в форме металлоорганических соединений и в форме минеральных солей. Нелетучесть, сравнительная прочность, легкость некоторых видов изменения и разнообразие в количестве веществ, вступающих в реакцию, замеченное для большинства минеральных, солеобразных тел, объясняются теми полимерными формами, в которых находятся элементы при образовании солеобразных тел. Соли мы привыкли выражать по отношению к кислоте,

заменяя в ней водород металлом, но соответствие соли с кислотою, как известно, не нарушится и тогда, когда при такого рода замещениях произошло полимерное замещение.

Я не стану входить здесь в рассмотрение того, от каких причин происходят явления полимеризации в образовании кремнезема и множества подобных солеобразных окислов, потому что главную цель моей статьи составляло констатирование общности явлений полимеризации, а вовсе не гипотетическое представление о причине явлений этого рода. В полимеризации и всяком усложнении углеродистых соединений принимают обыкновенно, что усложнение происходит на счет тех сродств, какими обладает или углерод или какой-либо другой элемент, связывающий отдельные группы, входящие в полимеры. Так, напр., превращение метилена CH^2 в целый ряд его полимеров объясняется тем, что в углероде имеется еще 2 сродства и этими двумя сродствами частицы метилена взаимно связываются и образуют сложную форму. Для минеральных соединений по крайней мере для так называемых предельных, подобное объяснение не применимо. Так, в кремнеземе SiO^2 уже все допускаемые в нем 4 сродства насыщены кислородом, как и в CO^2, но и угольный ангидрид ведь обладает развитою способностью соединяться с множеством тел; так, он легко переходит при множестве обстоятельств в карбоксил, причем принимает известного рода перегруппировку, допускающую возможность объяснения присоединения для такой предельной формы. Происходит ли присоединение кремнезема насчет такой же перестройки в его составе, т. е. связывается ли несколько атомов SiO^2 между собою кислородом или как-либо иначе, мне кажется, совершенно безразлично для судьбы вопроса о полимеризации. Я даже думаю, что проще всего допустить в кремнеземе, а именно во всей его массе, а не в отдельных элементах, существование склонности к соединению, которая и проявляется в образовании полимерной формы, не разбирая до поры до времени, зависит ли это от кремния, входящего в кремнезем, или от кислорода.

(Рукопись)



N

{ФРАГМЕНТЫ ИЗ ЛЕКЦИОННЫХ КУРСОВ ПО ХИМИИ И ПРОГРАММЫ ПУБЛИЧНЫХ ЛЕКЦИЙ}

(1867—1887 гг.)

1n

{ФРАГМЕНТЫ ИЗ ЛЕКЦИЙ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ 1867/68 г. (?)}

Из лекции IV

Все вообще явления, наблюдаемые естествознанием, подводятся под один общий закон — закон постоянства сил и движений. Закон этот формулируется следующим образом: в какой бы форме ни выражалось движение, будет ли оно электрическое, механическое, световое или теплотное, оно не пропадает ни в каком случае, хотя, по-видимому, и прекращается. Он совершенно аналогичен с законом вечности материи: как там вес вещества не изменяется при переходе его из одного состояния в другое, так и здесь количество движения остается то же, а изменяется одна лишь форма.

Так как известно, что трение и химический процесс — только особые формы движения и что образующаяся при этом теплота не развивается из ничего, то понятно, что явление теплоты при этих процессах — не что иное, как особые явления превращения движения из одной формы в другую. . .

Из сопоставления изложенных нами законов, управляющих как химическими, так и физическими явлениями, видим, что оба они приводят к равенству, к постоянству; один говорит: материя постоянна, не исчезает, следовательно она вечна; другой же учит, что движения, совершающиеся с постоянной материей, также постоянны. Значит ни при каких условиях нельзя образовать материи или движения, можно только обращать одну форму материи в дру-

гую, один вид движения — в другой. Но несмотря на кажущуюся безграничность этой возможности полного превращения одних явлений в другие, в природе все-таки существуют для нее некоторые определенные границы. . . Так как подобным же ограничениям подвержено совершение химических явлений и под влиянием физических деятелей, то, следовательно, мы видим, что существуют такие формы веществ, которые не подвергаются химическим изменениям ни при каких условиях, так что все тепло, передаваемое подобным телам, идет или на изменение физического состояния или же на приведение их частиц в известный вид теплоты. Эти-то тела и носят в химии название простых тел. Но по причине ограничений, о которых мы уже говорили и которые зависят от недостаточности наших научных средств, вследствие чего мы можем производить все опыты только до известного предела, является возможность предположить, что мы только не достигли тех условий, при которых возможно и химическое соединение этих тел. Вот потому-то и существует некоторая ограниченность, условность в понятии о простом теле, и до тех пор, пока будем судить о нем с этой точки зрения, представление о нем всегда будет относительно. Во все времена химия неуклонно стремилась отыскать вещества или элементы, входящие в состав всех тел. Прежде подобными элементами признавали воздух, огонь, воду и землю. В настоящее же время все тела признаются состоящими из простых тел, т. е. число элементов, служащих для образования всей материи, сводится к числу известных нам простых тел. . .

Число известных нам в настоящее время простых тел — 63, хотя, конечно, оно не ограничено, так как новые исследования могут открыть несколько таких тел еще. Но, впрочем, некоторым ручательством тому, что понятие наше о простых телах имеет в себе, кроме случайных и ограниченных представлений, нечто действительно лежащее в существе тела, может служить следующее: большая часть простых тел имеет металлический вид и блеск и носит название металлов. Невозможно же предположить, чтоб простой случай помешал нам разложить все эти тела, имеющие столь много общего

как во внешнем виде, так и в своих свойствах, тем более что не известно ни одного сложного тела, которое обладало бы видом и свойствами металлов. Простые тела, не имеющие металлического вида, носят название металлоидов, т. е. тел, столь же простых, как и металлы. Металлоиды встречаются {в природе} в различном состоянии, некоторые из них газообразны, как кислород, водород, азот и входящие в состав воздуха в смеси с кислородом; другие жидки, как бром, и, наконец, третьи — тверды, каковы — иод, весьма похожий на металл, сера, фосфор и многие другие. Впрочем, должно заметить, что нельзя провести резкой границы между металлами и металлоидами, так как металлический вид или металлические свойства вещества выражаются известным блеском, способностью хорошо проводить электричество, теплоту и тому подобными признаками, очевидно не заключающими в себе ничего абсолютного: один металл обладает бо́льшим блеском, нежели другой, так что, последовательно переходя чрез тела, имеющие все более слабый блеск, можно дойти до тел, вовсе его не имеющих; затем, некоторые тела совершенно прозрачны, как сера в кристаллическом виде, другие же просвечивают только в тонких слоях, например золото. . . Хотя вообще и не существует точных доказательств невозможности разложить простые тела, но тем не менее существуют, как мы выше заметили, факты, убеждающие в том, что простые тела действительно обладают весьма большим постоянством, хотя и не безграничным. Подтверждением этому служит еще то, что и вне земли, где условия нахождения тел весьма различны от наших, существуют те же самые формы простых тел, как и на земле. Так, в метеорных камнях, телах, подобных земле, только мелких и образующихся при других условиях, часто встречается железо, металл, находимый и на земле, только не в том чистом, металлическом виде, как в метеорах, что также служит подтверждением того, что оно образовалось в других условиях, вне земных. Также доказано, что и на солнце существуют по крайней мере многие из простых тел, встречающихся на земле. Производимые с этой целью исследования показали присутствие простых тел на солнце при такой высокой температуре, которую не-

возможно получить на земле, что служит некоторым подтверждением постоянства этих тел, невозможности изменить их ни физическими, ни химическими деятелями.

Следствия, вытекающие из этого понятия о простом теле, весьма многочисленны и в комбинации с двумя вышеназванными законами — законом вечности материи и законом постоянства сил — применяются к дальнейшему изучению всех химических явлений. Прежде всего очевидно, что при существовании некоторого количества простых тел все остальные — тела сложные и при последовательном изменении их можно дойти до получения всех простых тел, вошедших в состав сложных. Вследствие закона вечности вещества вес каждого сложного тела должен быть равен сумме весов всех простых тел, его составляющих или могущих из него получиться. . . Очевидно, что применение этого закона облегчает изучение химических явлений и дает возможность узнать не только вес, но нередко даже существование материи, непосредственно не наблюдаемой; так недостаток в весе происходящих тел против действующих указывает на образование какой-либо газообразной материи. Отношение это между действующими и происходящими телами выражается обыкновенно языком, имеющим общечеловеческое значение и носящим название химических формул, причем пользуются понятием о простых телах и законами вечности материи и постоянства силы.

Из лекции V

Из закона постоянства веса следует, что если простые тела не изменяются химически, то они будут входить в состав вещества, вес которого будет равен сумме весов простых тел, послуживших к образованию полученного сложного тела. Но если мы утверждаем, что такое-то простое тело входит в состав данного сложного тела, если мы говорим, например, что в красной ртутной окиси заключается ртуть и кислород, то мы этим не хотим сказать, что кислород, как газообразное вещество, или ртуть, как металл, заключаются в нашем сложном теле, а только хотим выразить те превращения, к которым

способна красная окись ртути, т. е. хотим сказать, что из красной ртутной окиси можно получать ртуть и кислород и что она может отдавать его различным другим телам. Следовательно, состав сложного тела есть выражение тех превращений, к которым оно способно. В этом отношении полезно сделать ясное различие между понятием о простом теле как об отдельном однородном веществе и о нем же как о вещественной, но незаметной части сложного тела. Итак, разлагая красную ртутную окись, получим два простых тела: ртуть и кислород. Оттого и говорят, что она из них состоит, но, как мы выше заметили, не ртуть, как металл, и не кислород, в своем газообразном виде, содержатся в красной окиси ртути; в ней содержится только вещество этих простых тел, как в водяном паре содержится только вещество льда, но не самый лед. В этом-то смысле и должно различать понятия о простом теле и об элементе. Простым, как мы уже знаем, называется вещество, которое, в отдельности взятое, никакими до сих пор произведенными способами не может быть изменено химически и составлено из преобразования каких-либо других тел. Элемент же есть отвлеченное понятие, материя, содержащаяся в простом теле и могущая без изменения в весе переходить во все тела, получающиеся из этого тела. Понятия эти весьма ясно выражаются, основываясь на законе постоянства материи, химическими формулами, составляющимися при помощи значков 63 простых тел, изображаемых начальной буквой латинских названий этих тел или элементов, их составляющих.

Следовательно, формулой данного тела называется сопоставление значков тел элементов или простых тел, которые в него входят. Под значком подразумевается не только качество материи, но и известный вес элемента; последнее понятие принимаем пока совершенно условно и только впоследствии выведем, вследствие чего выбирается вес, известный для применения его при составлении химических формул.

Следовательно, в прилагаемой таблице против каждого значка тела будет означен и известный вес его, подразумеваемый под этим значком. ⊙⊙

Серебро, Argentum	Ag	108
Алюминий, Aluminium	Al	13,5
Мышьяк, Arsenicum	As	75
Золото, Aurum	Au	197
Бор, [Bor]	B	10,9
Барий, (Baryum)	Ba	137
Бериллий, (Berillium)	Be	4,7
Висмут, Bismuthum	Bi	220
Бром, (Bromum)	Br	80
Углерод, Carboneum	C	12
Кальций, Calcium	Ca	20
Церий, Cerium	Ce	46
Кадмий, Cadmium	Cd	56
Хлор, Chlor	Cl	35,5
Кобальт, Cobaltum	Co	58,8
Хром, Chromium	Cr	52,8
Цезий, Caesium	Cs	133
Медь, Cuprum	Cu	63,4
Дидим, (Didymum)	Di	47,5
Ербий, (Erbium)	Er	47,5
Фтор, (Fluor)	F	19
Железо, Ferrum	Fe	56
Водород, Hydrogenium	H	1
Ртуть, Hydrargyrum, Mercurium	Hg	200
Иод, (Jodum)	J	127
Индий, (Indium)	In	37
Иридий, (Irydium)	Ir	99
Калий, или потасий, (Kalium) . . .	K	39
Лантан, (Lantanum)	La	46,4
Литий, (Lithium)	Li	7,5
Магний, (Magnesium)	Mg	24
Марганец, (Manganum)	Mn	55
Молибден, (Molybdaenium)	Mo	48

Азот, Nitrogenium	N	14
Натрий, или содий, (Natrium) . . .	Na	23
Ниобий, (Nyobium)	Nb	97,8
Никкель, (Nikkolum)	Ni	58,8
Кислород, Oxygenium	O	16
Осмий, (Osmium)	Os	99,6
Фосфор, Phosphorus	P	31
Свинец, Plumbum	Pb	207
Палладий, (Palladium)	Pd	53,3
Платина, (Platinum)	Pt	187,4
Рубидий, (Rubydium)	Rb	85,4
Родий, (Rhodium)	Rh	52,2
Рутений, (Ruthenium)	Ru	52,2
Сера, Sulphur	S	32
Сурьма, антимоний, Stibium	Sb	127,3
Селен, (Selen)	Se	79,4
Кремний, силиций, Silicium	Si	28
Олово, Stannum	Sn	118
Стронций, (Strontium)	Sr	87,6
Тантал, (Tantal)	Ta	103,3
Теллур, (Tellurum)	Te	128
Титан, (Titanum)	Ti	50
Торий, (Thorium)	Th	59,6
Таллий, (Thallium)	Tl	204
Уран, (Uranium)	Ur	60
Ванадий, (Vanadium)	Va	68,6
Вольфрам, волчец, тунгстен, (Wolfram)	Wo	92
Иттрий, (Yttrium)	Y	92
Цинк, или шпиаутер, (Zincum)	Zn	65,2
Цирконий, (Zirconium)	Zr	89,6

(Литографированное издание)

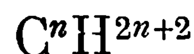
2n

ФРАГМЕНТЫ ИЗ «ЛЕКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ЧИТАННЫХ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ. УГЛЕРОДИСТЫЕ ВОДОРОДЫ». 1868 г.

Углеродистые водороды

Для систематики органических веществ особенно важно открытие гомологических рядов Жераром...

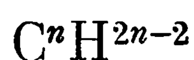
...гомологические ряды углеродистых водородов будут следующие:



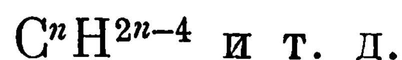
$$C^nH^{2n+2}$$



$$C^nH^{2n}$$



$$C^nH^{2n-2}$$



$$C^nH^{2n-4} \text{ и т. д.}$$

Обратим внимание на содержание водорода в этих общих формулах. Легко видеть, что оно зависит от знаков (+) или (—). Придерживаясь этого, мы можем все ряды подразделить на два рода: в один войдут все члены, содержащие знак (+), а в другой — все, содержащие знак (—). Рассмотрим оба рода: в первый входит только один ряд или один порядок — других мы не знаем; в другой — несколько порядков или рядов. Из этого видно, что изучение углеводородных соединений должно начинать с рядов, имеющих знак (+), т. е. с соединений, наиболее богатых водородом, и переходить постепенно к соединениям, менее богатым водородом, имеющим знак (—).

...Соединения, имеющие знак (+), носят название *предельных*, а знак (—) — *непредельных*.

Итак, мы разделили все органические соединения на предельные и непредельные. Характерный признак первых состоит в том, что они не способны к прямым присоединениям. Это значит, что количество паев водорода или вообще *x* достигло высшего предела своего. Пример подобных соединений видим в минеральной

химии. Возьмем хлористые соединения ртути и олова и выразим их двуобъемной формулой:

Для ртути Hg^2Cl^2 и $HgCl^2$

Для олова $SnCl^2$ и $SnCl^4$.

Соединений с бо́льшим количеством хлора мы не знаем, а потому общая формула этих соединений будет: HgX^2 для ртути и SnX^4 для олова. Соединение Hg^2Cl^2 есть не достигшее до предела HgX...

Представления о гомологических рядах и предельных и непредельных углеродистых водородах, послужившие к упрощению и объяснению большого числа фактов, не так, однако, общи, чтобы ими можно было объяснить все факты, относящиеся до органических соединений; а потому многократно старались составить теорию всех органических соединений, взявши как простейшего представителя углеродоводородное соединение.

Изложим вкратце ту гипотезу, которая в настоящее время принимается многими химиками и которая легко объясняет все явления органической химии. Эта гипотеза основана на допущении двух положений:

1) Что углерод есть элемент четырехатомный. Подобное представление является вследствие сравнения углерода с хлором или водородом. Сравнивши все элементы с хлором или с водородом, найдем, что они соответствуют 1, 2, 3, 4 количествам хлора или водорода. Углерод принадлежит к последней категории. Чтобы составить себе понятие о том, каким образом мы имеем соединения с 2, 3 и т. д. паями углерода, представим себе, что углерод имеет известное число (4) плоскостей сродства, известное число сродств или эквивалентов сродства, которыми он и притягивает элементы. Вот первое положение.

2) Второе положение относится только до органических соединений и состоит в том, что если известный элемент своими сродствами удерживает другие элементы, то он способен удерживать и свои собственные. Например, если углерод способен удержи-

вать водород, то он способен удерживать также и углерод. Из этой гипотезы легко выводится идея состава и свойств органических соединений. Для наглядности представим это графически. Будем изображать углерод с его сродствами чрез

```
  C
______
| | | |
```

тогда болотный газ выразится таким образом

```
  C
______
| | | |
H H H H
```

, т. е. каждое сродство углерода удерживает один пай водорода. Водородистый этил может быть представлен чрез

```
    C
________
| | |  | H H H
H H H  |_|_|_|
          C
```

, т. е. одно сродство углерода удерживает одним сродством углерод же, а три сродства обоих паев углерода удерживают по три пая водорода. Водородистый пропил может быть изображен так:

```
    C                 C
________         ________
| | |  | H H    | | | |
H H H  |_|_|_|  H H H
          C
```

. Но как представить соединения не достигшие предела? Нужно принять как грубый факт, что выбывают сразу два сродства: в углероде остаются только два сродства, способные удерживать водород, т. е. получается соединение CH^2. Это соединение неизвестно, но по теории, принятой нами, мы можем предугадать его свойства. Куда же пошли сродства, по нашему предположению выбывшие? Они могли пойти: (1) на усиление оставшихся и (2) сродства эти остались свободными, т. е. что у таких углеводородов остались сродства, к которым могут присоединяться другие элементы. Подобное представление, хотя несколько гипотетическое, дает нам возможность обобщить все, что относится до органической химии, и потому представляет то великое значение, что с ним вяжутся все факты органических соединений.

Приступая к описанию органических соединений, мы заметим, что при этом нам часто придется прибегать к высказанной гипотезе для объяснения тех или других фактов органических соединений.

Предельные углеводороды C^nH^{2n+2}

Нижний представитель этого ряда будет водород. В самом деле, если положим $n=0$, то наша формула превратится в H^2, т. е. низшие представители этого ряда сходны с водородом. Полагая $n=1$, получим CH^4 — болотный газ; полагая $n=2$, получим C^2H^6; $n=3$ — C^3H^8 и т. д. . . .

Металлоорганические соединения

Металлоорганическими соединениями называются такие, которые содержат в себе, кроме углеводородной группы, еще металл. Природа этих соединений так характерна, что изучение представителей их весьма интересно не только для органической химии, но и для минеральной. Существует много металлоорганических соединений, которые летучи; металлы же, входящие в них, не летучи. Поэтому это свойство их весьма важно и дает возможность определить вес частицы самого металла.

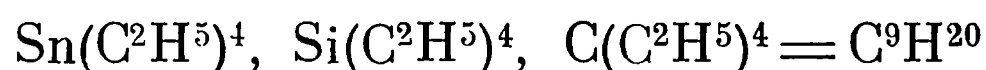
Металлоорганические соединения по природе самого металла могут быть разделены на несколько классов: к первому относятся такие металлоорганические соединения, которые содержат металлы K, Na, Zn и некоторые другие, окислы которых представляют ясные свойства оснований, не входящих в ряд кислот, и принадлежат к более электроположительным металлам; ко второму относятся соединения, содержащие металлы, окислы которых суть основания, менее сильные, и не могут образовать кислот; сюда относятся Hg, Pd и др., и к третьему — содержащие Sn, Sb, As, т. е. соединения, представляющие ясные кислотные свойства. Последний класс особенно интересен, потому что представляет переход к соединениям, содержащим N, S и т. п., так как эти элементы образуют кислоты. Итак, характер металлоорганических соединений зависит от металла.

. . . AsX^4Cl. Это нашатыреобразное соединение весьма замечательно в том отношении, что существует в огромном количестве в большом числе соединений. При действии на него водною окисью

серебра и воды получается $AsX^4(HO)$, соответствующее водной окиси аммония $NH^4(HO)$. Этим подтверждается аммониакальная теория.

Сурьмяновые соединения чрезвычайно схожи с мышьяковыми.

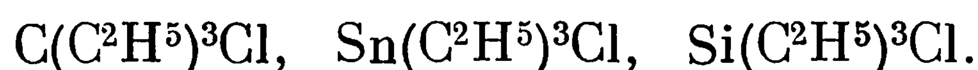
Упомянем еще о *кремневоэтиловых* соединениях. Кремнеэтил получается действием цинкэтила $Zn(C^2H^5)^2$ на хлористый кремний. Он точно так же, как мышьяковистые и оловянные соединения, представляет случай постепенного замещения между Cl и C^2H^5. Возьмем пример для сравнения:



$$Sn(C^2H^5)^4,\ Si(C^2H^5)^4,\ C(C^2H^5)^4 = C^9H^{20}$$

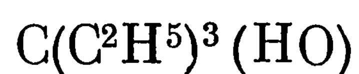
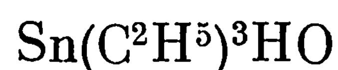
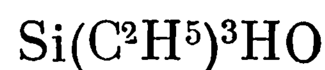
(принимая пай $Si = 28$).

Эти соединения представляют весьма близкие свойства. При замещении C^2H^5 хлором замечается еще более аналогии не только по строению, но и по свойствам:



$$C(C^2H^5)^3Cl,\ Sn(C^2H^5)^3Cl,\ Si(C^2H^5)^3Cl.$$

Во всех их хлор замещается остатком воды (HO).

 $C(C^2H^5)^3(HO)$	 $Sn(C^2H^5)^3HO$	 $Si(C^2H^5)^3HO$
Это не имеет щелочной реакции и не представляет резкой способности соединяться с кислотами.	Это — щелочь, легко соединяется с кислотами.	Это—промежуточное тело.

Непредельные углеродистые водороды

За предельным рядом углеродистых водородов C^nH^{2n+2} следует ряд C^nH^{2n}. Этот последний несравненно меньше изучен, чем предельный.

(«Лекции органической химии, читанные Д. И. Менделеевым в Технологическом институте». «Углеродистые водороды», литограф. изд., издал М. Матюкевич, 1868)

3п

{ФРАГМЕНТЫ ИЗ ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИИ 1870/71 г.}

Из лекции 1-й

. . . За единицу при сравнении атомных объемов можно было бы, конечно, принять элемент с наи{меньшим} атомным объемом, напр. алмаз, атомный объем {коего равен 3,5.} Если бы водород существовал в жидком или твердом вид{е, то ем}у принадлежал бы наименьший атомный объем. Но {надо отметить} отс{утствие про}стых кратных отношений меж объемами элементов {; это делает поиски} такой единицы и невозможным и ненужным, и э{т}о обстоятельство придает особый характер всему учению о объем{ах} твердых и жидких тел; тем не менее, однако, учение это отличается простотой своих выводов и прежде всего указывает на связь меж разницей в атомных объемах простых тел и разницей в их химической энергии. Так, например, С — элемент с наименьшим атомным объемом {—} есть вещество мало энергичное, недеятельное, а щелочные металлы, тела с наибольшим атомным объемом, суть в то же время и наиболее энергичные химические деятели. И если расположить все элементы в ряды по их химической энергии и атомным объемам, то окажется, что эти ряды вполне совпадут: C, Pt, Au займут в этих рядах первые места, а Li, K, Rb и Cs последние, так как первые с наименьшим атомным объемом соединяют и наименьшую химическую энергию, тогда как вторые в том и в другом отношении обнаруживают совершенно противоположные свойства. Очевидно, есть связь меж химической энергией, с одной стороны, и расстоянием атомов — с другой. Приведем таблицу атомных объемов простых тел, которая покажет нам, что объемные отношения элементов представляют некоторую систему, если расположить их в возрастающем ряде, по порядку их атомных весов (см. {табл.}).

Дюма и Ройе первые сличали атомные объемы элементов и вывели закон, который применим не только к простым, но и к сложным телам. Закон этот можно выразить так: химически {аналогические} тела

ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ ПО АТОМНЫМ ВЕСАМ

H = 1	Li = 7	Na = 23	Cu = 63,4	Ag = 108	—	Au = 197	—
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	—	Hg = 200	—
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	In = 113	—	Tl = 204	—
	C = 12	Si = 28	? = {72}	Sn = 118	—	Pb = 207	—
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	—	Bi = 210	—
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128	—	Th = ?	—
	Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	—	—	—
		K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	—	—	—
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	—	—	—
		? = 45	? = {89}	—	—	—	—
		T̮ = 50	Zr = 90	—	—	—	—
		V = 51	Nb = 94		Ta = 182	—	—
		Cr = 52	Mo = 96		W = 186	Ur = ?	—
		Mn = 55	Ru = 104,4	—	—	—	—
		Fe = 56	Rh = 104,4	Ce = ?	Pt = 197,4	—	—
		Co = 59	—		Ir = 198	—	—
		Ni = 59	Pl = 106,6		Os = 199	—	—

представляют или близкие атомные объемы или объемы, увеличивающиеся с увеличением атомных весов. Но такая же точно связь, с другой стороны, суще{ствует между} химической энергией тел и их атомными веса{ми хими}чески аналогические тела представляют атомные веса, или близкие меж собой или увеличивающиеся.

1) Атом. объемы и веса увеличиваются

1)	Li	Na	K	Rb	Cs	S	Se	Te
ат. об.	11,8	23,7	44,8	56,1	?	15,5	18,4	20,7
ат. в{ес}	7	23	39	85	133	32,0	79	128

ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ УДЕЛЬНЫМИ ОБЪЕМАМИ

—— H = ?	Li = 11,8	Na = 23,7	Cu = 7,2	Ag = 10,3	Au = 10,2
——	Be = 4,5	Mg = 13,7	Zn = 9,1	Cd = 12,8	Hg = 14,7
——	B = 4,1	Al = 10,3	?	In = ?	Tl = 17,2
——	C = 3,5 (5,7)	Si = 11,2	?	Sn = 16,2	Pb = 18,2
——	N = 10,0	P = 15,8—17,0	As = 13,1—16,1	Sb = 18,1	Bi = 21,4
——	O = 13,0	S = 15,5—16,3	Se = 18,4	Te = 20,7	Th = ?
——	Fl = 15,0	Cl = 26,7	Br = 27,0	J = 26,0	
——	——	K = 44,8	Rb = 56	Cs = ?	
——	——	Ca = 25,3	Sr = 34,5	Ba = 38,0	
——	——	?	?		
——	——	Ti = 9,3	= ?		
——	——	V =	Nb = ?		Ta =
——	——	Cr = 7,4	Mo = 11,2		W = 10,1
——	——	Mn = 7,2	Ru = ?		
——	——	Fe } 7,0—7,1	Rh = 9,0	Ce =	Pt = 9,4
——	——	Co } 7,0—7,1			Ir = ?
——	——	Ni } 7,0—7,1	Pl = 9,1		Os = ?

2) Атом. объемы близки меж собой, кроме Zn {?}

2)

Cl	Br	J
26	27	26
35,5	80	127

Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn
7,4	7,2	7,1	7,0	7,0	7,2	7,1
52	55	56	59	59	63	65

Pt	Os	Jr
9,4		
197,4	199,0	198,0

Особенно характерным кажется то, что у группы тел 1-го рода атомные объемы увеличиваются, тогда как у группы тел второго рода они близки меж {со}бой. Но {всего} лучше подтвердить это

подробное рассмотрение {. . . . . .}. Если мы будем рассматривать атомные объемы элементов, представляющих аналогов по химической энергии, и определим разность между наибольшим и наименьшим атомными объемами в каждом таком ряду, то мы увидим, что эта разность по мере удаления от ряда щелочных металлов будет все уменьшаться. Так, в ряду щелочных металлов эта разность (Li — 11, Na. . . ., K. . . ., Rb — 56 . . . Cs) равна приблизительно 45, в ряду металлов щелочных земель она равна (Be — 4. . . Mg . . . Ca. . . Sr. . . Ba. . . — 38) 34; в ряду аналогов углерода (C — 3. . . Si. . . Sn 16) она уже равна лишь 13 [6]; в ряду серы (S — 15. . . Se. . . Te. . . — 20) она равна только 5, а в ряду галоидов (Cl — 26. . . Br. . . . J — 26) она уже равна 0. В следующих затем рядах {ана}логов по химической энергии, именно в ряду {ана}логов Fe, об руку с равенством атомных весов замечается равенство и атомных объемов, а Zn, например, отличающийся от них по атомному весу 65,0, тогда как у {ана}логов Feон=55,5—55,9), отличается от них (и по атомному объему, большему в сравнении с их атомным объемом, именно 9,1.

Если затем мы соединим все эти ряды в один горизонтальный ряд, начиная с Li до Bi, то получим периодически изменяющуюся кривую, которая выразит нам периодическое понижение атомных объемов, сменяемое таким же периодическим повышением. Так, от maximu{m'a} при Li мы встречаем понижение до C (11—3): от min при C до max при Na повышение (3—23), потом быстрое понижение до min при Si (23—11), потом опять повышение до K (11—44), потом опять крутое понижение до Fe, Ni, Co (44—7), потом такое же крутое повышение до Rb (7—56), потом понижение до Rh, Pl (56—9), потом повы{шение до} J или (Cs) (9—26), потом снова понижение до Pt (26—9) и затем повышение до Bi (9—21). Рассматривая характер повышений и понижений этой линии, мы заметим, что в различных областях ее они имеют не только различную абсолютную величину, но и обнаруживают различную степень крутости: в одних это повышение или понижение отлого, посредствуется значительным числом промежуточных возрастающих или уменьшающихся прогрессивно

Таблица элементовъ по атомн. весамъ. | Таблица элементовъ с их удельными объемами.

H=1	Li=7	Na=23	Cu=63,4	Ag=108	—	Au=197	H ?	Li=11,9	Na=23,7	Cu=7,2	Ag=10,3	Au=10,2
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	—	Hg=200		Be=4,5	Mg=13,7	Zn=9,1	Cd=12,8	Hg=14,7
	B=11	Al=27,4	?	In=113	—	Tl=204		B=4,1	Al=10,3	?	In=?	Tl=17,2
	C=12	Si=28	?	Sn=118	—	Pb=207		C=3,5(6)	Si=11,2	?	Sn=16,2	Pb=18,2
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	—	Bi=210		N=16,0	P=15,8	As=13,1–14,1	Sb=18,1	Bi=21,4
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128	—	Th=?	—	O=14,0	S=15,5–16,0	Se=18,4	Te=20,7	Th=?
	F=19	Cl=35,5	Br=80	J=127				F=14,0	Cl=26,7	Br=27,0	J=26,0	
		K=39	Rb=85,4	Cs=133					K=44,8	Rb=56	Cs=?	
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137					Ca=25,3	Sr=34,5	Ba=36,0	
		?=45	?						?	?		
		Ti=50	Zr=90						Ti=9,3	Zr=?		
		V=51	Nb=94	Ta=182					V=	Nb=?		Ta=
		Cr=52	Mo=96	W=186	Ur=?				Cr=7,4	Mo=11,2		W=10,1
		Mn=55	Ru=104,4						Mn=7,2	Ru=?		
		Fe=56	Rh=104,4	Ce=?	Pt=197,4				Fe	Rh=9,0	Ce=	Pt=9,4
		Co=59	—	Ir=198					Co 7,0–7,1			Ir=?
		Ni=59	Pd=106,6	Os=199					Ni	Pd=9,1		Os=?

— 3 —

Фотокопия 22. Таблицы элементов «по атомным весам» и «с их удельными объемами» из литографированного издания лекций Д. И. Менделеева по химии (1870/71 гг.)

членов, в других оно круто, совершается точно скачком без промежуточных членов. И при этом замечательно: все максимумы падают на щелочные металлы, галоиды и щелочные земли, а эти-то тела и являются самыми энергичными из элементов. Это обстоятельство можно объяснить и тем, что расстояние между атомами у названных элементов сравнительно велико с расстояниями атомов других элементов при том же объеме, а потому и способность проникаться атомами других элементов у них развита сильнее, чем у остальных. Минимумы же падают на C, Fe—Ni—Co, Rh—Pl и Hg, и так как они в то же время характеризуются малой химической энергией, то можно заключить, что у {них} расстоя{ния м}ежду атомами малы, а потому и способность проникаться атомами других элементов развита слабо, в противоположность первым *.

Такое сопоставление атомных объемов дает возможность прежде всего предугадывать атомные объемы тел, не известных в твердом виде, напр. атомный объем N, O, F[C]l. Определив отношение атомных объемов элементов, стоящих пред максимумами K (P, S, Cl), Rb (As, Se, Br), Cs (Sb, S{T}e, J), легко предугадать атомные объемы элементов, стоящих пред Na. Выведенные таким образом атомные объемы равны для N=10,0, для O=13,0, для Fl=15,0, причем удельные веса этих элементов в жидком виде были бы для N=1,4, для O=1,2, для Fl=1,1. Но те же результаты могут быть найдены и другим путем.

Причина, почему здесь везде принимались в расчет атомные объемы, а не частичные, лежит, во-первых, в том, что объемы частиц тел мало известны, а во-вторых, что даже там, где они известны, нельзя утвердительно сказать, сколько атомов заключает в себе частица. Большинство металлоидов обыкновенно содержит в частице сравнительно большое число атомов (напр., S, P, As), тогда как в ряду металлов частицы большею частью одноатомны. Притом веса атомные удобнее частичных уже и потому, что полимерные

* Графическое изображение этих периодических переходов от максимума к минимуму атомного объема и обратно представляет линия Лотар{а} Мейера.

Фотокопия 23. Автограф «длинной» таблицы элементов с исправленными атомными весами (осень 1870 г.)

видоизменения имеют почти один и тот же удельный вес. Из всего вышесказанного ясно можно видеть, что попытка считать атомные объемы элементов кратными меж собой будет совершенно произвольна, так как изменения этих объемов представляют непрерывную кривую без скачков, существованием которых только и могло бы оправдываться предположение о кратности отношений названных величин...

Из лекции 4-й

... хотя объемы элементов в свободном состоянии и различны, но объемы тех же элементов в соединениях кратны и меж собой, как это думал найти и Копп, кратны и с объемами их в свободном состоянии. В пример такой кратности можно указать на кратность объемов O (S, Se, Te) в свободном состоянии и в соединениях. Следующая таблица представляет объем тел в соединениях при t° кипения:

O	2,6	5,2	7,8	10,4	13,0				
S	—	—	—	10,4	—	15,6			
Se	—	—	—	10,4	—	15,6	—	23,4 (22,6)	28,6
Te	—	—	—	—	—	—	20,8	—	—

Но разница между двумя членами, показывающими объемы O в соединениях, находится в пределах возможной ошибки, примеры чему мы видели и прежде.

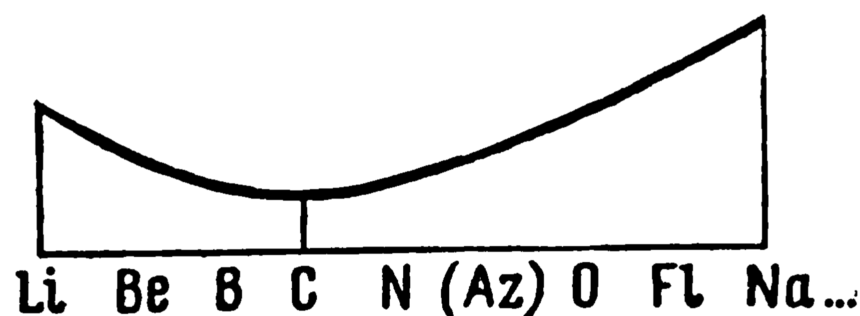
... Но в числе выводов Клерка есть и другой: объемы некоторых простых тел, близких меж собой по свойствам, находятся в простых кратных отношениях. Так, объемы Li=11, Na=23,7, K=45,1, Rb=56,2, если же принять объемы Li=11{,4}, Na=22,8, K=45,6, Rb=57, то получаются числа, кратные меж собой. Но это справедливо лишь для t° кипения. Для других же групп тел, близких меж собой, например галоидов, объемы находятся в кратных отношениях только при обыкновенной t°, тогда как при t° кипения объемы их сильно отличаются: объем Cl=22,8, Br=27,8. Ясно, что для того,

Фотокопия 24. Автограф таблицы элементов «Объемы металлов с исправленными атомными объемами» (осень 1870 г.)

чтобы удержать идею кратности объемов, пришлось бы вести наблюдения один раз при обыкновенной t°, другой — при t° кипения. Какое же научное достоинство имели бы тогда эти наблюдения?

Из лекции 8-й

. . . не нужно забывать, что в состав углеродистых соединений входят главным образом H, C, N, O и что объемы этих элементов по таблице, приведенной в первой лекции, должны быть близки друг к другу. И хотя объемы H, N, O в отдельном состоянии и неизвестны, однако можно составить понятие об их объемах, так как объемы элементов изменяются последовательно; именно объемы их помещаются в восходящей части кривой, выражающей объемы элементов:



Таким образом, органоиды суть элементы с очень близкими объемами. . .

Из лекции 9-й

Переходим теперь к рассмотрению удельных объемов неорганических соединений и последовательно исследуем удельные объемы окислов, гидратов, хлорных соединений и т. д. А прежде чем перейти к этим объемам, я сообщу естественную систему элементов, которая послужит нам не только при рассматривании удельных объемов, но вообще при изучении и других свойств химических соединений. {*См. таблицу на стр. 219*} В этой системе элементы расположены в возрастающих рядах, с одной стороны, по атомным весам, с другой {—} по содержанию кислорода, и нет элемента, который бы не подходил под какой-либо из типов

этой системы. Первое, на что мы обратим внимание, рассматривая таблицу, это то, что в рядах нечетных расположены элементы с сравнительно более кислотным характером, а в четных {—} сравнительно более основным: сравнение при этом нужно делать, конечно, между элементами одной и той же группы. Восьмая группа есть только в четном ряду и представляет переход от наиболее основных к наиболее кислотным. Другое замечание — элементы, расположенные в четных рядах, имеют сходство с соответственными элементами других четных рядов в той же группе, и то же самое обнаруживается при сравнении элементов, расположенных в рядах нечетных. Рассматривая восьмую группу, мы заметим далее в ней элементы, которые занимают известное место и в первой группе (Ag Cu Au): таким помещением эти элементы обязаны своему сходству с металлами, помещенными в восьмой группе. Подобно им они пропускают H; подобно {им} дают непрочные соединения с O; все они дают прочные цианистые соединения; все они дают сходные аммиачные соединения. In поставлен в 5-м ряду третьей группы, тогда как все окислы этой группы имеют глиноземную форму, а окисел In доселе считали имеющим формулу RO. Но принимая последнюю формулу, пришлось бы считать его атомный вес равным 75,6, и в таком случае он поместился бы в ряду Zn. Но так как его окисел осаждается $BaCO_3$, то родилось предположение, что его окислу принадлежит формула R_2O_3, и в последнее время это предположение подтвердилось, с одной стороны, исследованиями Бунзена над его теплоемкостью, а с другой тем, что удалось получить индиевы квасцы, изоморфные с калиалюминиевыми и кристаллизующиеся с тем же количеством кристаллизационной воды, с каким кристаллизуются и последние. Если же его окислу придать формулу R_2O_3, то пай его должен быть равен 113, а то это есть величина, средняя между паем Cd и Sn, что и оправдывает помещение его в 5-м ряду между Cd и Sn. То же оправдывается наблюдениями и над другими свойствами его, напр. над удельным весом: его удельный вес занимает место меж удельными весами Cd и Sn: (8,6. . . 4,3. . .4,3). Что касается до положения церия в таблице, то оно

	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7	R_2O_8
0	Li —	Be —	B —	C —	N —	O —	Fl —	—
1	— Na	— Mg	— Al	— Si	— P	— S	— Cl	—
2	K —	Ca —	? —	Ti —	V —	Cr —	Mn —	Fe, Co, Ni, Cu
3	— (Cu)	— Zn	— ?	— ?	— As	— Se	— Br	
4	Rb —	Sr —	? —	Zr —	Nb —	Mo —	? —	Ru, Rh, Pd, Ag
5	— (Ag)	— Cd	— In	— Sn	— Sb	— Te	— J	—
6	Cs —	Ba —	(La, Di)? —	Ce —	? —	? —	? —	
7	— ?	— ?	— ?	— ?	— ?	— ?	— ?	
8	? —	? —	? —	? —	Ta —	W —	? —	Os, Ir, Pt, Au
9	— (Au)	— Hg	— Tl	— Pb	— Bi	— ?	— ?	
10	? —	? —	? —	Th —	? —	Ur —	? —	—

Фотокопия 25. Естественная система элементов из литографированного издания лекций Д. И. Менделеева по химии (1870/71 г.)

	$\dot{R}_2O$	$\dot{R}_2O_2$	$\dot{R}_2O_3$	$\dot{R}_2O_4$	$\dot{R}_2O_5$	$\dot{R}_2O_6$	$\dot{R}_2O_7$	$\dot{R}_2O_8$
0	Li	Be	B	C	N	O	Fl	
1	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
2	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni, Cu
3	(Cu)	Zn	?	?	As	Se	Br	
4	Rb	Sr	?	Zr	Nb	Mo	?	Ru, Rh, Pd, Ag
5	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
6	Cs	Ba	(La, Di)?	Ce	?	?	?	
7	?	?	?	?	?	?	?	
8	?	?	?	?	Ta	W	?	Os, Ir, Pt, Au
9	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	?	?	
10	?	?	?	Th	?	Ur	?	

оправдывается след. соображениями: прежде его низшему окислу давали формулу CeO; окисляясь на воздухе, этот окисел переходил будто бы {в} Ce_3O_4. В отличие от подобных же окислов Fe и Mn, последний дает очень постоянные соли и, кроме того, дает двойные соединения, напр. с $K—Ce_2(NO_3)_4K$. По химическим свойствам этот последний окисел сходен с [$NaNO_2$] MnO_2, т. е. действует окислительно: из HCl выделяет Cl, {разлагает} HJ, из солей MnO выделяет MnO_2: значит, действует как высшая непрочная степень окисления. Из этих фактов можно заключить, что пай Ce не тот, который принимали доселе, не 92 и значит он не будет стоять между Zr и Nb, что было бы так же не удобно, как постановка In между Zn и As, а потому низшему окислу Ce нужно придать формулу Ce_2O_3, а высшему — формулу CeO_2, что совершенно отвечает сходству последней по реакциям с MnO_2. Значит пай Ce нужно принять=132{8}. Затем оказывается, что Ce должен стоять в основном ряду, т. е. в левом и вот почему: TiO_2 кислота слабая; ZrO_2 обладает ясными основными свойствами. Ясно, что окись Ce должна

обнаруживать еще более основные свойства и тем более, что, с другой стороны, в той же группе в соседнем ряду стоит Pb, обладающий слабыми кислотными свойствами, которые обнаруживаются особенно ярко в присутствии кислот. Pb_3O_4 есть соль перекиси свинца: $2PbO \cdot PbO_2$. Что касается до La и Di, то, вероятно, они должны стоять в 6-м ряду. Затем второй половины шестого ряда нет. 7-го совсем нет, а в 8-м недостает первой половины. Пай Th принимается за 116, а если удвоить его, то он будет=231, а это делает совершенно понятным наблюдение последнего времени над его способностью соединяться с HFl подобно Ti, Zr и Ce (?). Пай Ur=120 по многим причинам надо увеличить вдвое.

Эта система элементов есть вполне естественная система. Она удовлетворяет и удельным объемам элементов. Ее основание лежит в отношениях атомных весов элементов. В ней ясно выражается и разность, существующая между резко основными элементами — металлами, с одной стороны, и кислотными галоидами — с другой. Левую сторону таблиц{ы} занимают элементы электроположительные, правую — электроотрицательные. И притом все элементы, расположенные в четных рядах, электроположительны, в сравнении с элементами, расположенными в нечетных рядах той же группы. Наиболее электроположительным из всех элементов является Cs, расположенный в последнем четном ряду первой группы; наиболее отрицательным является Cl, расположенный в первом нечетном ряду седьмой группы, и, таким образом, все элементы можно расположить в одном ряду, подобном ряду Вольты. Формулы окислов, по которым мы и разделили все элементы, соответствуют и постепенному изменению химических свойств элементов. Так, окислы первой группы представляют резкие основания, как это ясно видно из самой формулы, показывающей, что количество O, соединенного с элементом в окислах этой группы, сравнительно наименьшее. При переходе от окислов этой группы к окислам следующих трех групп количество O, соединенного с элементом, делается все больше и больше и обратно пропорционально увеличению O в окисле возрастает. Окислы пятой группы представляют очень резкие кислоты;

	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	VIII
1	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	—
2	K=39	Ca=40	=44	Ti=50	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
3	(Cu)	Zn=65	=68	=72	As=75	Se=78	Br=80	
4	Rb=85	Sr=87	(Yt=92)	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=99	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
5	(Ag)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=128	J=127	
6	Cs=133	Ba=137	Di La	Ce=138	—	—	—	— — —
7	—	—	—	—	—	—	—	
8	—	—	Er	Di	Ta=182	W=184	—	Os=199, Ir=197, Pt=197, Au=197
9	(Au)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
10				Th=231	—	Ur=240		
	R^2O	RO	R^2O^3	RO^2 H^4R	R^2O^5 H^3R	R^2O^6 H^2R	R^2O^7 HR	RO^4 HR^2?

Фотокопия 26. Автограф «короткой» таблицы элементов с группой VIII (конец 1870 г.)

окислы шестой группы представляют также кислоты (окись урана этой формулы представляет тоже чистую кислоту); седьмая группа образует также кислоты; в восьмом ряду только один элемент дает кислоту формулы R_2O^8, именно Os.

С другой стороны, если взять хлористые и водородистые соединения элементов, то получатся те же самые группы элементов с соответственными формулами и с соответственными химическими свойствами: элементы первой группы соединяются с одним паем Cl, второй — с двумя, трет{ьей} с тремя; в четверто{й} с четырьмя; в пято{й} с пятью; в шесто{й} с шестью (W, напр., с шестью); в седьмо{й} известно соединение JCl_5 и есть намеки на возможность соединения JCl_7. Относительно водородистых соединений можно сказать то же самое, и только порядок обратный: так, элементы седьмой группы соединяются с одним паем H, шестой с двумя, пят{ой} с тремя, четверт{ой} с четырьмя. При этом нужно заметить, что способность соединения с H не есть случайная, но подчиняется ясной законности. Хотя S по отношению к Cl и H есть двуатомный элемент, но по отношению к O она могла бы быть названа шестиатомной. Ту же самую разницу в атомности можно подметить вообще у элементов, образующих по нескольку соединений с другими элементами. Напр., P и N соединяются с H_3 и Cl_5, следовательно они являются и трехатомными и пятиатомными. W помещен в шестом ряду, — потому что наиболее прочное соединение его имеет формулу $\{R\}X^6$. Вообще понятие об атомности выработалось у нас при изучении C, который по отношению к O, Cl и H одинаково четырехатомен, а потому этот одинаково атомный элемент и в системе занимает среднее место. Для других же элементов такое совпадение не может повториться. На этом основании самое понятие об атомности элемента оказывается шатким, и оно шатко не только для S и для других элементов, но даже и для C...

(Литографированное издание)



4n

{ПРОГРАММЫ ПУБЛИЧНЫХ ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИИ И ГЕОХИМИИ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РАБОТ, СВЯЗАННЫХ С НИМИ}

Программа химии для публичного курса

(2 раза в неделю в 1869/70 году) *

О веществе. Его законы. Частичные силы. Химическое притяжение.

Гипотеза об элементах и ее следствия.

О воде и воздухе в природе. Их изменения и элементы. Виды химических соединений и законы образования различных сложных тел.

Водород, кислород, азот и углерод. Их взаимные соединения.

Паи, атомные веса, двойные разложения и частицы. Химические формулы и вычисления.

Галоиды и их важнейшие соединения.

Сера, фосфор и кремний как представители металлоидов и их соединения.

Натрий, кальций, цинк, медь, железо, свинец и олово как представители металлов. Их окислы и главнейшие соли.

О природе элементов. Отношения свойств к составу.

NB. Описание каждого элемента будет сопровождаться краткою характеристикою тел, сходных с ним.

Проф. С. П. Университета Д. Менделеев

Апрель 1869 г.

(Рукопись)

---

* Назначаемого преимущественно для слушательниц, подготовленных из физики и алгебры.

{Программа публичной лекции по геохимии}
Одна публичная лекция
в пользу недостаточных студентов

О распределении вещества в природе.

Элементы твердой коры, морей и атмосферы.

Элементы, находящиеся на небесных светилах. Состав аэролитов.

Зависимость между химическими свойствами и распределением элементов в природе.

Профессор Д. Менделеев

18 января 1871 года *(Рукопись)*

{Программы публичных лекций по общим вопросам химии 1871 г.}.
Программа публичной лекции

Идеализм и философия естествознания: анализ небесных светил, строение тела; их реализм. Сила веса.

О химических явлениях как о форме движения.

Сохранение веса и движения как основные законы естествознания. Различные виды движений и их превращения. Химические явления как особая форма частичных движений.

Частичные движения в газах.

Свет и тепло, сопровождающие горение, как результаты превращения химических движений! Взрывчатые смеси как средства прямого превращения химического движения в механическое.

Химические движения в земной коре как источник образования горных пород и почвы.

Изменение химических движений в растениях и животных.

Публичная лекция

20 лет свет вышел из Сириуса и все виден, все правилен, все колеблется — вот, где вечная жизнь.

Как в старину певцы отсылали боль в камни — в горы, так ныне движение переносится с животных на растения. Высокомерие

Фотокопия 27. Автограф наброска «поля-блока» в середине больших периодов длинной таблицы

человека ставит чересчур высоко, {в} действительности в нем бездна от неживого, а ныне все опошляется до равенства, две крайности — выход из них дает изучение.

Средневековая вера в эльфов, в железо, из которого куют вечно золотые булавки, перешла к нам.

Среди временного мы ищем что-нибудь вечного — ныне такое вечное есть движение. Это вечное обоготворялось, составляло центр философских учений. И мы не чужды этого. Ныне вечно движение. Не верят в то, что отдельное лицо делает что-либо — вероятно в то, что́ движет массы, проявляется в отдельном. Где увеличивается {то,} что́ двигает единоличным, уменьшается что-либо в массе.

Нам легче даются крупные, общие вопросы, напр. астрономия, а мелкие труднее, напр. физиология, строение тела, болезни.

Надо уметь с терпением отнестись к замечаемым явлениям, — скоро не споро, но ничего не заключить еще хуже.

Публичная лекция

Познание, полное обладание предметом состоит из трех степеней: 1) наблюдение, констатирование факта, — я вижу, но не знаю, как сделать, отчего и пр. Ему соответствует описание, изучение факта. 2) Соотношение факта с некоторыми другими — закон, этому соответствует измерение. 3) Теория — связь внутренняя с цельным миросозерцанием: начинается гипотезою, кончается теоретическим открытием новых явлений, выводом всего из одного положения. Этому соответствует предсказание явления в совершенной его точности, открытие новых небывалых явлений. Астрономия, физика — в этом периоде, химия — еще нет. Животное — только первый фазис. В 3-м отношении изменчивы взгляды.

В химическом движении, как и в кристаллах, как и в растениях и животных, есть *подбор*.

Движение есть и в твердом теле — расширение, перемена кристаллической формы — сера моноклиническая в призматическую.

Градации: описательная, систематическая наука.

27 ноября 1870 Спб

Д. Менделеева

Группа VI	Группа VII	Группа VIII (переходъ къ I)			
R^2O^3 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4			H=1 HX
RH^2	RH				
O=16	F=19				
[illegible]	[illegible]				
S=32	Cl=35,5				
[illegible]	[illegible]				
Cr=52	Mn=55	Fe=56	Co=59	Ni=59	Cu=63
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Se=78	Br=80				
[illegible]	[illegible]				
Mo=96	— 100	Ru=104	Rh=104	Pd=106	Ag=108
[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Te=125 (?128?)	I=127				
[illegible]	[illegible]				
— 146	— 148	— 150	— 151	— 152	— 153
— 165	— 168				
		199?	198?		
W=184	— 190	Os=193	Ir=195	Pt=197	Au=197
[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
— 210	— 212				
U=240	— 245	— 246	— 248	— 249	— 250
[illegible]					

* Тѣло твердое, мало растворимое въ водѣ. [illegible]
M=K, Ag... M^2=Ca, Pb ...
X=Cl, [illegible] ... X^2=[illegible]

Фотокопия 28. Автограф Д. И. Менделеева на заглавной странице рабочего дневника, содержащего программы публичных лекций (1870—71 г.)

Философия науки (напр., химии, философия естествознания) — это низшая степень познания, а высшая — математическая. Математика, физика, астрономия. Химия не дошла до этого последнего предела.

Два понятия лежат всюду: симметрия и симпатия.

Публичная лекция

Три понятия в философии наук: симпатия, симметрия и движение — они всюду. Только последнее поддается ныне математическому анализу — в нем сила. Неподвижное оказывается подвижным: сперва двинули землю, потом в луче света увидели и доказали движение, жизнь всегда считали движением. Все оживилось, как в те древние времена, когда верили мифам об эльфах, населяющих все на земле, всюду воплотилось движение. То, во что верили, ныне совершилось воочию.

Тиф, лихорадка, язва=пожару. Это пожар внутри тела. Сгорает от микробов. Поэты привыкли говорить — природа мертва, покойна — а наука везде нашла движение; натурфилософы говорили: всюду жизнь.

В современности нас поражает преимущественно худое, об нем чаще говорится; в прошедшем у нас остается воспоминание только о хорошем, ибо оно редко, оно движет, живет.

(сентябрь—октябрь 1871 г.) *(Рукопись)*

{Программа публичных лекций по химии. 1872 г.}
Лекции публичные

15 сентября 1872 г.

1) Закон необходимости. Закон вечности вещества. История его. Увеличение металлов в весе при окислении. Опыт с окислами, разбор — откуда прибыль. Знание газов уже было. На них и обратил Лавуазье внимание — разложение HgO. Опыт Лавуазье. Уравнения.

2) Степени качеств[енной] еще не знали. Есть повод алхимикам, PbS. Из него Ag и Au, облагораж[ива]ние, ошибка от неполного изучения. Лавуазье. Простое тело. Знаки, уравнения. $CaCO^3$ — элементы, но не простые тела.

(Рукопись)

Извлечение из «Двух публичных чтений о спиритизме», читанных 24 и 25 апреля 1876 г.

[328] Натуралистам, однако, не чуждо, а напротив, вполне свойственно допущение гипотез, на первый взгляд бездоказательных, фантастических, духовных, предвзятых; так, напр., они признали жизнь во всем мертвом, движение в каждом твердом теле, в каждой малейшей частице жидкости, чрезвычайно быстрые поступательные движения в атоме газа. Для них оживотворено то, [329] что в общежитии считается неподвижным. Им немыслимо ныне представление о малейшей частице материи, находящейся в покое. Со времен самого Ньютона они не довольствуются даже допущением притяжения на расстояниях, ищут для его объяснения посредствующей среды. Они свободно принимают и обсуждают самые разнообразные допущения, могущие осветить понятие о притяжении и отталкивании. В частичке вещества химик видит, как бы ощущает отдельные части, независимые органы и общую связь частей; словом, для него это есть целый организм, живущий, движущийся и вступающий во взаимодействие. Все работы химиков этим проникнуты, и они знают, однако, что не доберутся до того, чтобы выделить и видеть эту частичку, как выделяют растительную клетку. . .

Признать ту или другую гипотезу или ее отвергнуть волен всякий, но не всякий ученый и не на каждый раз говорит, как наука. Наука существует отдельно от ученых, живет самостоятельно, есть сумма знаний, вырабатываемых всею массою ученых, подобно тому как известное политическое устройство страны вырабатывается массою лиц, живущих в ней. Авторитетна наука, но не от-

дельные [330] ученые. Ученый только тогда может и должен пользоваться авторитетом, когда он следует за наукою, подобно тому как в благоустроенном государстве авторитетом власти пользуется только то лицо, которое блюдет законы.

Для объяснения данного явления всегда возможно составить много гипотез, и признание той или другой из них тем или иным ученым есть дело личного вкуса; но в науке укрепляются, то есть научными гипотезами становятся и затем незаметно переходят в жизнь, в школу, в литературу только те, которые обставлены целым рядом исследований, принятых массою ученых, подобно тому как законом становится то, что приобрело в стране известную формальную обстановку.

(«Материалы для суждения о спиритизме», изд. Д. Менделеева, СПб., 1876, тип. «Общественная польза», стр. 328—330)

Извлечение из статьи «О происхождении нефти»
1876 г.

[414] . . . На поверхности {земли} скоплялись те вещества, которых пары имеют малую относительную плотность, и здесь же происходили и первые соединения. . .

Внутри преобладали вещества, для которых плотность паров велика, и там еще не было соединений. Из этих положений вытекает следствие, согласное и с другими данными, а именно, что в центре земли должны были собираться простые тела с большою плотностью пара, т. е. вещества, образованные из элементов с большим атомным весом и с большим частичным весом. В абстракте необходимо допустить возможность таких температур, при которых все химически сложные частицы разрушаются, упрощаются до того, что атом и частица становятся тождественными. А так как при этом, — таков закон Авогадро и Жерара, — плотности пропорциональны весу частицы или здесь весу атома, то в центре земли собирались эле-

менты с большими, а на поверхности с малыми атомными весами. Была часть первых и на поверхности и, наоборот, — часть легких элементов была близ центра, но относительные количества при преобладании должны были определяться величинами атомов. Это < предположение > согласуется с тем, что ныне на поверхности земли у нас преобладают элементы легкие, до кальция (Ca=40) включительно. Таковы водород, углерод, азот, кислород, натрий, магний, алюминий, кремний, фосфор, сера, хлор, калий, кальций, которых веса атомов изменяются от 1 до 40. [Сгустившись,] перейдя в твердое или жидкое состояние, [вступив во всевозможные взаимные соединения,] эти элементы не дают ни одного вещества, превышающего плотность воды более чем в 4 раза. Большинство образованных ими соединений менее чем в 2½ раза плотнее воды. А средняя плотность всей земли, как видно по наблюдениям и опытам, сделанным Маскелином, Кавендишем, Байли, Рейхом и Корню < и других >, превышает плотность воды по крайней мере в 5 раз. Следовательно, внутри земли преобладают вещества более тяжелые, чем на поверхнсти. А такие < вещества >, — это прямой вывод наблюдений, — встречаются только между элементами с большим атомным весом. Этот последний результат наблюдений согласен и с представлением о природе сил, действующих между атомами. Поэтому ныне, как и с самого начала, внутренние части земли содержали *по преимуществу* вещества с большим атомным весом, как на поверхности преобладают вещества с меньшими атомными весами.

(«La Revue scientifique de la France et de l'etranger», 2-я серия, 1877, 3 ноября, № 18, стр. 414)

5п

ФРАГМЕНТЫ ИЗ КУРСА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ «РАСТВОРЫ», ЧИТАННОГО В 1873/74 г.

1875 г.

Из раздела «Растворы твердых тел»

Известно, что при некоторой определенной концентрации растворы застывают вполне, представляя однородное тело. Здесь мы как бы имеем определенное химическое соединение, способное менять свое химическое состояние, переходить из жидкого в твердое, не изменяясь химически. Последнее доказывается тем, что если мы расплавим часть такого застывшего раствора, то его состав оказывается тождественным с составом застывшей части и взятого для опыта раствора.

Исследования Менделеева относятся, собственно, к растворам NaCl, относительно которого он нашел, что в застывшей массе находится определенное химическое соединение: $NaCl+10H^2O$; надо заметить, что это количество кристаллизованной воды характерно вообще для солей Na. Это явление полного застывания раствора аналогично явлению плавления соли, хотя в некоторых случаях есть и различие. Именно, плавя глауберову соль, никогда не удается перевести ее в жидкое состояние без изменения ее состава: она распадается на безводную соль и гидрат, который способен давать пересыщенные растворы. Но, с другой стороны, Na^2CO^3 плавится, не разлагаясь; так как эта соль есть определенное соединение, то, по аналогии, это служит доказательством определенного химического соединения соли с водою в застывшем растворе.

Есть некоторое основание думать, что при распадении глауберовой соли гидрат, образующий пересыщенный раствор, содержит больше 10 паев кристаллической воды; в твердом виде такого соединения не получено. Отсюда можно вывести, что образование растворов не основывается на образовании тех только гидратов, какие известны в твердом виде...

Если зависимость между двумя какими-либо явлениями обусловливается одним законом, то она выражается правильною кривою линиею (как это вытекает из многих исследований), могущею быть выраженной уравнением; в случае же, когда зависимость подвержена многим влияниям, получается очень сложная кривая, так что для некоторых еще до сих пор не найдено аналитического выражения. Такие линии представляют много изгибов и выдающихся точек...

Из раздела «Теория растворов»

Нет никакого основания делать такое различие между физическими и химическими явлениями, какое делает Доссиос.⊙⊙ Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что даже теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление. Такое затруднение встречается, между прочим, в объяснении причины гальванического тока. В самом деле, в настоящее время химическими явлениями считаются такие, при которых внутри частицы происходит перемещение атомов. Это бывает при соединении двух тел, когда в частицы одного входят атомы другого тела. Но последнее не есть необходимое условие для изменения частиц тела; иногда вещество изменяет свое строение, не принимая в себя атомов другого тела (например, в изомерных телах). Последние процессы тоже называются химическими. Обращаясь теперь к гальваническому току, получающемуся при соприкосновении меди с цинком, мы знаем, что единственная причина его суть молекулярные изменения, совершающиеся в металлах. Какой же это будет процесс: химический или физический? Его обыкновенно называют физическим, но с полным правом его можно назвать и химическим. Та же самая неясность существует и для объяснения перехода воды в лед; обыкновенно принимают, что это — процесс физический, но частицы льда построены иначе, чем частицы воды; следовательно, мы точно так же можем назвать этот переход химическим процессом. Переход серы из твердого кристаллического состояния в аморфное

представляет такую же трудность для решения предыдущего вопроса.

Да, наконец, и самое понятие о физических процессах исключает их существование. Теперь называют физическими процессами такие, которые сопровождаются перемещением самих частиц, а не изменением их строения. Но в таком случае не будет вовсе физических процессов, так как все явления нагревания, плавления и т. д. обусловливаются изменением частиц, следовательно являются процессами химическими.

Что действительно физические процессы влияют на самую частицу, в этом можно убедиться из факта разложения тел посредством высокой температуры. Одним словом, деление всех процессов на физические и химические — несостоятельно. . .

Рассмотрим теперь приложение диссоциации к объяснению молекулярных соединений. Молекулярными соединениями называются соединения двух вполне насыщенных частиц в одну; например, соединение частицы соли с частицей воды (кристаллизационной).

Как при диссоциации какого-либо определенного химического соединения, это последнее состоит из отдельных, как бы независимых друг от друга атомов, так и в молекулярных соединениях мы встречаем одновременное присутствие двух отдельных частиц; следовательно, есть и аналогия между телом в состоянии диссоциации и молекулярными соединениями. Более легкая распадаемость последних также указывает на это сходство.

Мы видим, таким образом, что ко многим соединениям тел удовлетворительно прилагается понятие диссоциации. Посмотрим теперь, нельзя ли приложить его и к объяснению растворения. Последние, в сущности, сходны с молекулярными соединениями, и переходом между ними могут служить соединения с кристаллизационной водой. Сходство их заключается в том, что в обоих видах соединений происходит соединение уже вполне образованных частиц; здесь две системы атомов соединяются в одно общее движение. Между молекулярными и определенными химическими соединениями нет резкой границы. Обыкновенно различие между ними

полагают в различной способности к разложению под влиянием высокой температуры.

Это есть главное основание, но оно несостоятельно. Мы знаем многие молекулярные соединения, переходящие в пар без разложения (HCl и H^2O), и многие химические соединения, разлагающиеся при нагревании. По аналогии это заключение можно вывести по отношению к растворам. Молекулярные соединения не представляют всегда соединения только двух частиц — оно может происходить и между многими, чему пример мы видим в соединении некоторых солей с несколькими паями воды. При таких соединениях, по-видимому, играет важную роль положение присоединенных частиц к частице присоединившей. Смотря по тому, будет ли число первых частиц четное или нечетное, расположение последних относительно главной частицы будет или симметричное или не симметричное.

(*«Растворы. Курс теоретической химии, читанный в 1873/74 г.», литограф. изд., 1875*)

6п

ФРАГМЕНТЫ ИЗ «ЛЕКЦИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ЧИТАННЫХ НА ВЫСШИХ ЖЕНСКИХ КУРСАХ» 1886/87 г.

{*Из лекции 1*}

Никакому сомнению не подлежит то, что материя не находится в состоянии покоя, но она находится в невидимом движении. Следовательно, статика не существует, говоря относительно внутреннего состояния. Чтобы ясно представить себе картину того, что подразумевается под именем химической статики, я употреблю уподобление, которое не есть просто конфигурация; я хочу сказать, что наша солнечная система, как вы знаете, не находится в состоянии покоя. Как само солнце вращается, так и планеты вращаются около него и их спутники вокруг них.

Все это движение удерживается веками, и есть доказательства, что и прежде оно шло так же, как и теперь и что это есть равновесие, подобное статическому состоянию, в котором находится вещество, когда неизменного покоя нет, но статика относительная. Чтобы представить себе химическое явление в его сущности, надо представить себе какую-нибудь внешними силами к солнечной системе придвигающуюся другую подобную же систему до соприкосновения с нею (система эта должна быть такая же не статическая, как и солнечная, но такая же равновесная), тогда бы произошла пертурбация и из двух систем образовалась бы новая система, которая была бы не чем иным, как новым химическим соединением. В сущности, и тогда не было бы покоя и теперь его нет, но в промежутке была пертурбация, и только этот промежуточный процесс и будет в химическом смысле динамическим. Поэтому, разделяя все учение о химических отношениях на статистические и динамические отношения, я считал нужным сказать, что здесь понятие о статике есть понятие относительное. . . .

Наши статические представления о составе и строении вещества ведут начало от динамических отношений. Следовательно, не должно под именем химической статики подразумевать состояние покоя и неподвижного равновесия; если же можно подразумевать, то — равновесие, подобное тому, в котором находится солнечная система. И я обращаю особенное внимание на то, что представление химического характера о веществе и его отношениях объясняется весьма значительно, когда в голове будет пребывать [э]тот параллелизм между внутренним строением вещества в его незаметно малых частях и строением вселенной в виде строения солнечной системы. Одно бесконечно мало, так что мы не можем его видеть, другое безгранично велико, так что только умственными глазами в состоянии его увидеть. Ни микроскоп, ни телескоп, никакое орудие, усиливающее внешние органы наблюдателя, не в состоянии демонстрировать виды движения и состояний вещества, которое, несомненно, становится {доступным} умственному глазу или тому шестому органу чувств, которым снабжено всякое разумное существо. Поэтому

все дальнейшее изложение наше будет разделяться на химическую статику и химическую динамику. В статике мы прежде всего коснемся того, что называется составом тел, а затем отношением этого состава к физическим свойствам вещества, а в динамике будет находиться изложение тех процессов или того рода движения, которое совершается в химическом процессе.

{Из лекции 2}

В химической статике на первом месте стоят те основные понятия, которые Лавуазье ввел в нашу науку, а именно: представление о постоянстве и вечности материи, т. е. о том, что она ни при каких изменениях не изменяется в массе, и представление о простых телах. Эти два основания заложены в фундаментах знания о современной химии. Первое из них не подвергалось никаким изменениям с тех пор, как Лавуазье установил его, и благодаря новым исследованиям все более и более укреплялось и до сих пор не подлежит сомнению, что же касается до второго понятия — понятия о простых телах, то это представление заслуживает рассмотрения, что я и сделаю. Вследствие того, что это понятие со времен Лавуазье подвергалось весьма крупным изменениям и до сих пор возбуждает сомнения, я скажу несколько слов о природе простых тел.

Первоначально понятие о простых телах было чисто эмпирическое. Лавуазье говорил, что, разделяя тела, мы доходим до таких частей, которые разложению не подвергаются, и называем их простыми телàми. Он был чрезвычайно осторожен в этом отношении и, хотя ясно видел, что такие землистые вещества, как известь, едкая окись натрия и т. д., представляют собою вещества сомнительные, однако говорил, что их надо считать за простые тела, пока мы их не разложили. Поэтому много лет спустя многие из тел, признанных им за простые, были причислены к сложным. Деви доказал, что многие землистые вещества суть тела сложные, кислородные соединения особых металлов. Над историей этого я не буду останавливаться, потому что это вам вполне известно из курса опытной

химии, но хотя в нескольких словах остановлюсь на одном примере, который долгое время представлял повод прямо к эмпирическому представлению о сложных телах, совершенно как о простых. Дело касалось урана и его соединений, из которых окись урана, которая получается из соединений урана действием восстановителей, например угля, принимали первоначально за металлический уран; затем соединения окиси урана были выражены как соединения вещества, признанного за простое металлическое тело — уран. Впоследствии исследования Пелиго показали, что, накаливая вещество, принимаемое за металлический уран, с углем в струе хлора, получае[м] летучее хлористое соединение, от которого действием на Na можно отнять хлор и получить металлический уран, который, окисляясь, дает то вещество, которое первоначально принимали за уран. Следовательно, то, что называли простым телом, оказалось телом сложным. Тем характернее этот пример, что эта группа, содержащая истинный металл уран и кислород, принимавшаяся прежде за металлический уран, является как сложный радикал, переходящий из одного соединения в другое. Из всего этого видно ясно, что одно простое, эмпирическое определение простых тел как тел, которые до сих пор не разложены, представляет повод к сомнениям. Можно сказать, что тела, которые мы считаем за простые, кажутся нам такими только потому, что мы не имеем средств раздробить их на составные начала. Вот та исходная точка, на основании которой держится представление о том, что понятие о простых телах есть нечто искусственное, отвечающее современному состоянию знаний, но не природе. В этом отношении должно обратить внимание на два разряда мыслей, которые существуют. По мнению многих, существует некоторая простая материя, которая далее не разделяется и из которой сочетанием известным образом получаются простые тела. Этот вид понятия более распространен. С другой стороны, существуют понятия о том, что мы только случайным образом имеем известное сочетание простых тел, а существует несколько простых тел, неизвестным сочетанием которых получаются все известные нам простые тела. Вы знаете, что есть возможность подвергать сложные

тела целой сумме изменений без изменения в них ядра, т. е. существуют так называемые радикалы. Достаточно взять для примера синерод, аммоний, этил и т. д., чтобы видеть, что подобное сомнение в природе простых тел имеет за себя аналогии в сумме известных химических данных. Таким образом, является невольное сомнение и в основном, исходном пункте химического учения. Все опирается в настоящее время на добытых уже химических сведениях, и так как стремятся определить природу сложных тел как определенный продукт сочетания тел простых, то, следовательно, если есть неточности в основании определения простых тел, то и все здание химического строения было бы шатко. Но в действительности дело крепче, чем кажется на первый раз. К этому предмету я еще перейду, но первоначально считаю нужным коснуться того глубокого, важного различия, которое должно стоять между понятием о простом теле и элементе; нередко в словах они смешиваются между собой, а потому нужно понимать их различие. Когда Лавуазье устанавливал основы своих химических понятий, тогда не было известно множество таких законностей, которые были впоследствии открыты. Важнейшую роль в этом отношении играют открытия Дальтона в Англии и Гэ-Люссака во Франции относительно образования определенных химических соединений. Вам, конечно, известен этот закон, установивший отношения, в силу которых и укрепилась та сумма понятий, которая соединяется в общем представлении атомистического строения вещества.

Атомистическое учение было и в древности, но чисто как метафизика. Ум, балуясь, задавал себе задачу о том, что делится ли материя до бесконечности или нет. Из этих двух допущений следствия будут различны, а потому метафизики древности судили об этом не одинаково. Но современное атомистическое учение не оттуда происходит. Подобно тому как при анализе механических и физических явлений и при рассматривании геометрических фигур делят сплошную кривую или время, в течение которого совершалось падение или движение тел, умственно, ради удобства анализа, на произвольно малые части, точно таким же образом для удобства

представления природы вещества делят его на части. Или подобно тому как кривую представляют составленною из бесконечно малых прямых линий, так и тело делят на части, называемые атомами. Это такой удобный способ исследования, такой исторически важный, что он и удерживается при исследовании. Так что мы, говоря об атомах, не будем под этим словом подразумевать то, что подразумевали метафизики, не нечто неделимое, а то, что при данных условиях представляется неделимым. Точно так же, при обсуждении солнечной системы, планеты представляются неделимыми и неделящимися при рассмотрении этого явления, хотя мы знаем, как они громадны и в самом деле механически делимы; но мы имеем право при обсуждении этого дела считать их неделимыми, атомами в нашем смысле слова. Известно, что представление об атомах весьма сильно опирается на закон определенных химических отношений, к чему мне придется еще вернуться впоследствии, когда я буду говорить о растворах и других неопределенных химических соединениях. Допустив атомическое строение вещества, понятие о простых и сложных телах приобретает совсем иной смысл.

Понятие о простом теле будет перенесено на понятие о простых атомах, а тело сложное будет составлено из нескольких различных простых атомов. . .

Уголь, графит и алмаз имеют одну и ту же природу атомов, но не одинаковое сложение; точно так же сера, кислород и т. д. имеют различные видоизменения с различными свойствами благодаря различной группировке одних и тех же атомов. Графит и алмаз суть тела простые, а углерод — отвлеченное понятие об элементе, который содержится в этих телах, или о том неизменном, которое переходит в ряд соединений С. Элемент представляет понятие отвлеченное, это именно то однородное вещество, атомы которого входят в состав как простых, так и сложных тел. И вот лишь только мы на этом представлении остановимся, на этом различии понятий о простом теле и элементе, то вышеупомянутые сведения о способности простых тел к дальнейшему разложению приобретают совсем особый смысл. Все-таки рождается один вопрос: однородна ли мате-

рия или разнородна, т. е. атомы, составляющие элементы и простые тела, которые химия признает, суть ли такие, которые различны по своей природе, или представляются составленными из одного вещества. Вопрос о том, много ли элементов или существует одна общая материя? К разъяснению этого стремились с разных сторон. И вот в сегодняшней лекции я хочу рассказать о тех попытках, которыми стремились доказать, что материя однородна и понятие о простых телах есть понятие искусственное. Я не стану на этом долго останавливаться, а коснусь только двух родов исследований, которые в этом смысле имеют исторически важное значение, а именно гипотезы Прута и Локиера.

По гипотезе Прута все простые тела суть не что иное, как сочетание атомов водорода.

Когда впоследствии последователи Прута убедились, что такое представление не выдерживает экспериментальной критики, то они готовы были согласиться с тем, что все простые тела и водород составлены из не известной нам материи. Опирались Прут и его последователи на то численное отношение, которое замечается в величине атомов простых тел. Если мы станем исследовать множество тел, то узнаем, что отношение в весе атомов при тщательнейшем исследовании выражается простыми целыми числами. Так, в воде заключается на одну весовую часть водорода 8 частей кислорода, в глиноземе $2 \times 27Al$ на $3 \times 16O$. Весь вопрос в том: есть ли при этих числах дроби или нет? Если они не имеют дробей, то можно сказать, что все простые тела состоят из H. Если же они и представляют дроби, то спрашивается, не представляют ли дроби эти некоторой соизмеримости, например $^1/_3$ и $^2/_3$ или ½ единицы? Тогда бы можно было сказать, что простые тела состоят из такой основной материи, вес атома которой = ½ или $^1/_3$ веса водородного атома. Следовательно, вопрос этот подлежит решению. Ведь прием естествознания состоит в том, чтобы сводить вопросы, кажущиеся не разрешимыми с абстрактной точки зрения, на части вопроса, подлежащие точному исследованию. Ум прежде думал, что может выбраться отовсюду сам. Говорят: познай самого себя и все узнаешь.

Но естествознание тем и важно, что стремится отыскать пути во внешней проверке своих положений. Если же мы коснемся проверки гипотезы Прута, то все сводится на величину атомов, а тщательность определения этой величины зависит от совершенно различных обстоятельств, не только от того, чтобы, так сказать, чисто работать— ничего не потерять при взвешивании, принять во внимание поправку при взвешивании на воздух, но и от чисто внешних сторон, как, например, от инструментов, с которыми приходится иметь дело. Для химических целей прежде употреблялись такие же весы, какие употребляются для взвешивания обыкновенных предметов, теперь же есть весы, при которых точность доводится до возможных пределов. Во время Лавуазье можно было определить $^1/_{100000}$ доли только приблизительно, в практике же едва можно было определить $^1/_{100000}$ и $^1/_{1000}$ доли, а в настоящее время точность определения превосходит миллионные доли, а $^1/_{100000}$ наблюдается легко. Следовательно, степень точности для атомных весов есть величина условная, но есть возможность принять во внимание ту возможную погрешность, которая случается. Этот предмет излагается в курсе математики; но вам нужно знать, что есть возможность двойным образом узнать ошибку.

Во-первых, {для} каждо{го} из действий, из которых слагается результат, можно вывести и какая будет погрешность; так, например, при анализе надо знать степень погрешности в осаждении, поправку на взвешивание в воздухе и т. д. Но есть и другой способ, который еще чаще употребляется и состоит в умножении чисел и количества наблюдений и в сличении отдельных получающихся чисел. Если сделать целый ряд наблюдений и в одном числе выйдет погрешность с +, а в другом с —, то в результате, имея много данных, из них мы можем получить среднее, с гораздо меньшею погрешностью. А рассматривая различие в отдельных наблюдениях, есть возможность вывести величину всей погрешности для конечного результата. Таким образом, и в определении атомных весов двумя способами можно узнать ту погрешность, которую мы имеем в данном числе, и можно сказать, что находимые числа заклю-

чаются в пределах найденных чисел с плюсом и с минусом такой же погрешности.

Для проверки гипотезы Прута было произведено много опытов; из них важнейшие по достигнутому результату в точности исследования сделаны брюссельским профессором Стасом, который для нескольких простых тел, именно для серебра, калия, натрия, лития, брома, хлора, иода и других, делал определения величины атомного веса по отношению к кислороду и водороду и несколькими способами нашел, что, противно гипотезе Прута, величина атомов никаким образом не выражается не только целыми числами, но и соразмерными величинами. Нет никакого простого тела, величиною которого можно бы было выразить атомные веса исследованных им тел; так что с тех пор (это случилось лет 20 тому назад), как это исследование было окончено, мысль о том, чтобы разрешить понятие о природе простых тел тем способом, каким хотел достичь Прут, совершенно оставлена. Я не стану входить в те новейшие попытки, которые в этом отношении были сделаны, потому что существо дела остается до сих пор в том виде, в каком было оставлено трудами Стаса, и обращусь к другому приему, при помощи которого думали доказать, что понятия о простых телах суть понятия искусственные. В 60-х годах родился новый род наблюдений — спектральный, и вследствие того, что спектральные наблюдения дали возможность получить понятие о составе небесных светил, родилась мысль: не воспользоваться ли этим родом наблюдений для определения природы простых тел. Долго были шатки попытки, но лет 10 тому назад в руках Локиера наблюдения эти сложились в целое учение, которое я вкратце и передам. Вам известно, конечно, что существуют спектры двух родов: во-первых, светящиеся, которые испускаются накаленными частицами тел, и, во-вторых, — спектры поглощения, которые зависят от прохождения света через среду, которая сама по себе испускала бы спектр, если бы была накалена. Кирхгоф показал, что среда, задерживающая лучи известного показателя преломления, при накаливании испускает более всего такие же лучи. Следовательно, среда, испускающая свет, при переходе через нее лучей

дает на спектре темные линии, подобные фраунгоферовым и которые могут быть наблюдаемы во многих бесцветных растворах, когда через них смотреть, например, на свечу. В солнечном спектре мы видим темные линии поглощения, зависящие от того, что солнечное ядро испускает хотя и сплошной спектр, как накаленные жидкости и твердые тела, но солнце окружено атмосферой, в которой находятся пары простых тел, задерживающие, {т. е.} поглощающие некоторые линии, почему и являются темные полосы, прямо показывающие на природу тел, находящихся в солнечной атмосфере. Но и о солнечной атмосфере можно судить не только по темным линиям спектра. Если трубу спектроскопа направить на край солнца, то можно получить лучи света, идущие только от атмосферы; и оказывается, что она распространяется далеко за пределы солнца. Слабо накаленная, она видна только при солнечном затмении, когда она составляет те выступы, которые известны при наблюдении солнечного затмения. Можно доказать, что в этой атмосфере имеются такие же простые тела, которые в солнечном спектре узнаются по темным линиям. Рассматривая эти темные и светящиеся линии, Локиер выставил несколько обстоятельств, которые истолковывал таким образом, что они показывают разложимость известных нам простых тел. Я не могу входить здесь в подробности и только резюмирую вкратце. Во-первых, он настаивал на том, что некоторые простые тела, как стронций, кальций и т. д., имеют некоторые линии, тождественные между собой. Дальнейшие исследования показали, что эти линии действительно близки, но не тождественны. Так что только неточность приборов, бывших у Локиера, дала повод ему прийти к такому заключению. Вскоре им замечено было обстоятельство, заслуживающее внимания. Он нашел, что, при наблюдении, на солнце, в особенности на краях его разных пятен и выступов, у некоторых простых тел остаются известные линии, а другие исчезают. Ведь спектр многих простых тел состоит из нескольких линий, а других — из нескольких сот видимых линий. Локиер утверждает, и это оказывается справедливым, что при наблюдении спектра солнечного диска некоторая часть {линий}

остается, а другая исчезает; в иных же случаях первая исчезает, а вторая остается, а иногда и весь спектр исчезает. Локиер при этом рассуждает таким образом: данное тело разлагается на две части, следовательно то, что мы называем простым телом, есть не что иное, как тело, состоящее из начал, разложимых при солнечной температуре. Так как мы не имеем такой высокой температуры, которая измеряется не одною и не двумя, а десятками тысяч градусов, т. е. мы не можем делать такие разложения, какие делает солнце, то он и мог предположить, что вещества, нами неразложимые, могут быть разложены на солнце. В этом отношении должно обратить внимание на указания Цельнера. Он исследовал дело не только с опытной стороны, но и со стороны анализа явлений и показал, что световая напряженность, плотность света бывает различна. Ведь, чтобы видеть спектр, надо иметь световое напряжение, иначе мы его не увидим, следовательно если мы его видим, то это зависит от большей или меньшей яркости спектроскопических линий. Цельнер и показал, что эта видимость линий определяется температурою и толщиною слоя, в котором температура эта удерживается. Кроме того, известно, что одно и то же тело при разных температурах и давлениях имеет далеко не одинаковые спектры. Следовательно, понятно, что на границе солнца, равно как и в его облаках, которые составляют его пятна, температура и толщина слоя будут не одинаковы, почему одни линии будут видны, а другие нет. Итак, это одно обстоятельство объясняет то, что Локиер принял за разложимость простых тел.

{*Из лекции 3*}

Если солнечное пятно наблюдается спектроскопически, то замечается, что часть спектра остается неподвижною, другая же сдвинулась вправо или влево. Вот делая многочисленные наблюдения в этом отношении, Локиер и дал тот самый аргумент, который он выставил для убеждения в том, что простые тела на солнце разложены. Известно с давних пор, что спектр железа весьма сложен, т. е. что он содержит целые сотни спектральных линий, весьма

хорошо изученных Кирхгофом. Спектр этот повторяется во всех оттенках на солнечном спектре в фрауенгоферовых линиях. Следовательно, присутствие железа на солнце не подлежит сомнению. Локиер заметил, что весьма часто, хотя не всегда, сдвигается в сторону, вправо или влево, только часть тех фрауенгоферовых линий, которые принадлежат железу; другая же часть остается на месте. Он и говорил, что это может случиться только при разложении. Одна составная часть подвергается движению, участвует в движении; другая же остается неподвижною на месте. На первый раз такого рода наблюдения кажутся необъяснимыми и требующими некоторой новой гипотезы для того, чтобы их уразуметь. Но дело, в сущности, гораздо проще, чем то казалось Локиеру, и делается ясным после указаний, сделанных Клейбером. Эти указания основываются на наблюдениях и исследованиях Цельнера, о которых я упоминал, что яркость фрауенгоферовых линий определяется температурой и толщиной того светящегося слоя, который дает спектр. Ведь дело в следующем: представим движущуюся газо- или парообразную массу солнца, испускающую свет от своих концентрически наложенных друг на друга слоев. Движение, которое существует и производит извержение солнца или протуберанцию, совершается как атмосферное явление, иногда в огромнейшем пространстве, иногда же — в ограниченном. Подобно тому как бури или циклоны или другое атмосферное явление существуют только на части земной поверхности, так и на части солнечной массы существует атмосферное движение, которое направляется или к нам или от нас и происходит по направлению радиуса солнца. Если так, то мы получим свет, идущий не только от этого подвижного слоя, но и от тел, которые неподвижны. Железо же находится и в глубоких частях солнечной массы и в самых верхних слоях, выбрасываемых при протуберанциях. Следовательно, тот спектр, который мы видим для железа, есть совокупность спектров разной степени яркости, находящихся на разных глубинах. От одного спектра одна спектроскопическая линия будет более яркая, от другого — другая, потому что цельнеровские наблюдения показали, что одно

и то же тело представляет разные спектры — смотря по той температуре и давлению газа, при которых мы его наблюдаем. Не только у азота, но и у хлора и других веществ спектр изменяется, смотря по температуре, в которой находится накаленное вещество. Следовательно, от разных частей солнечной массы, имеющих в разных своих концентрических слоях разную температуру, доходят до нас различные спектры, наложенные друг на друга, и совокупность представляет тот спектр железа, который мы наблюдаем в фраунгоферовых линиях. Следовательно, часть спектра может оставаться неподвижной, потому что она отвечает слою, не находящемуся в движении, а другая часть, отвечающая движущемуся слою, передвигается. В сущности, как замечает Клейбер, очень важно то обстоятельство, что в некоторых случаях некоторые спектральные линии просто-напросто расширяются, т. е. остаются на месте, и в то же время расширяются или вправо или влево, к красному или фиолетовому краям спектра. Это объясняется тем, что в слое, дающем цветные линии, существует часть слоя в движении, а часть в спокойном состоянии. Следовательно, и эта сторона доказательства Локиера не может быть основательною, т. е. нельзя признать на основании смещения части линий железа сложности этого простого тела. Таким образом, я рассказал две главные попытки опровергнуть существующее представление о простых телах. Их нельзя, оказалось, удержать, т. е. следует оставаться при понятии об элементах и простых телах при условиях доступного физико-механического и во всяком другом отношении делению вещества. Но здесь невольно мысль возвращается к единству материи, т. е. мысль возвращается к тому понятию, что все для нас разнообразно только потому, что мы не умеем этого разнообразия расчленить. Не только во времена господства метафизических понятий, но и во времена господства опытных знаний одна и та же мысль повторяется. Причина этому лежит в той основной мысли, которая находится как в философии самой по себе, так и в естествознании, которое есть не что иное, как вид философии. Философствующая мысль постоянно возвращается к одному и тому же, потому что переходит из созерцания разнообра-

зия в природе к представлению о единстве и единство есть коренное начало, которое разыскивается всегда и повсюду. Когда мысль разбрасывается на множество частностей, совершенно законно пылко стремиться к единству. Но если, как в естествознании, ныне единство, так сказать, уже во множестве случаев демонстрировано наивысшими способами, когда, например, единство, скажем, хотя бы материи, находящейся перед нашими глазами, в наших руках и всюду во вселенной оказывается несомненно доказанным, когда и в других случаях обобщение об единстве также подтверждается, например как тяготение и падение тел на землю, и причины движения светил оказываются зависящими от одних и тех же законов, когда, таким образом, эта мысль о единстве повсюду подтверждается, из разных сторон выступает и демонстрируется, тогда уже, может быть, пора и время задать себе другой вопрос: ведь если все едино и едино, то из единства ничего другого не выйдет, кроме единства. Понятно поэтому, что философствующая мысль не может себе представить, чтобы при единстве условий и отношений получилось то многообразие, которое нас поражает; как же разуметь это многообразие по отношению к вещественному миру, когда допустить единство? Единство материи составляет аксиому настоящего времени. Где же корень того разнообразия, которое в мире встречается вокруг нас? Другими словами: если философская мысль заставляет искать и причину единства однообразия, то она также должна заставлять искать и причину разнообразия. И разнообразие становится возможным, если мы допустим, кроме общего единства, такие степени различий, какие существуют между простыми телами. Признав простые тела как последние грани делимости вещества, мы понимаем, что, хотя бы простых тел было мало, из них может получиться громадное разнообразие. Химия представляет в этом отношении много примеров; так, достаточно немногих элементов — кислорода, углерода и азота, — чтобы иметь многочисленные органические соединения. Так что мне кажется, что стремление отыскать единство материи, так часто повторяющееся в истории науки, есть не что иное, как остаток той эпохи мышления, когда в единстве нужно было, так

сказать, убедить людей и не было потребности понимать разнообразие. В настоящее время есть потребность понимать разнообразие тел простых. Это достаточно объясняется по отношению к материальному миру. Но если мы допустим даже, как это должно делать на основании всего запаса имеющихся сведений, если мы допустим, что природа простых тел различна, что они не превращаются друг в друга, нам тем не менее совершенно законно и вполне основательно придется искать общих законов, касающихся элементов и простых тел. Это стремление и определяется тем общим представлением, что и в разнообразии должна быть (хотя бы простые тела представляли разнообразные вещества) подчиненность немногим общим законам или понятиям, это разнообразие определяющим, потому что стремление к индивидуализму ведет к отсутствию строгого понимания вещей. Тогда можно сказать, что́ ни индивидуум,— то его закон, т. е. окончательное суждение. Субъект или объект в действительности следуют известным законам, отступать от которых, представляя свою индивидуальность, нет возможности. Это основное требование для простых тел весьма ясно подтверждает их разнообразие. Перейду поэтому теперь к изложению той законности, которую удалось подметить для простых тел и для элементов. Но для того чтобы говорить о законности, отыскать эту законность, нужно некоторые, так сказать, твердые сведения, нужно коренные свойства элементов отделить от случайных, варьирующих, потому что законность есть не что иное, как зависимость, подобно тому как это выражается математически — функция. Функция есть зависимость двух или нескольких переменных величин друг от друга. Так, функции кривых линий или поверхностей выражаются такими формами, в которых по крайней мере два измерения, если не три. Мы желаем разыскать законность для простых тел, мы, очевидно, должны разыскать два или несколько основных свойств. Пока мы этого не сделаем, наши сведения о простых телах будут недостаточны. Вот я и остановлюсь на тех свойствах, которые должно считать коренными, неизменными, определяющими природу простых тел; между ними на первом месте во всех отношениях стоит то свойство простых

тел, которое называется их атомным весом. Мы его рассматриваем в статике, но, в сущности, он есть данное чисто динамическое, потому что он определяется не иначе как при превращениях вещества. Ведь это можно сказать только по привычке. Мы говорим, что это тело так составлено, что в нем это находится, а, в сущности, мы об этом судим только через те вещества, которые из него образуются. Но мы будем продолжать его рассматривать, как обыкновенно рассматривают, как статическое данное, выражающее коренное свойство атома, так как всегда легко ориентироваться, когда мы представляем, что имеется у простых тел минимальная делимость. Я не стану останавливаться над теми методами, которыми определяются атомные веса, потому что один этот предмет может составить предмет целого обширного курса, имеющего большое практическое значение, но для этого требуется пройти всю историю каждого из элементов, потому что для одного простого тела определение атомного веса ведется одним приемом, для другого — другим. Я напомню только тот основной принцип, который дан был Жераром, умершим в 50-х годах, и развит в 60-х годах итальянским ученым Канницаро, и дал те атомные веса, которыми все ныне пользуются и в которых никто не сомневается. Это начало чрезвычайно просто, и логически возможно его было применить к большей части простых тел; начало это следующее: атомный вес есть наименьшее весовое количество простого тела, входящее в частицу его соединения. Понятие о молекуле вы имеете: вы знаете, например, что объем, занимаемый частицею, молекулою, в парообразном состоянии у всех тел один и тот же и, следовательно, из понятия об объеме частицы, которое выражается плотностью пара или газа, можно непосредственно узнать вес молекулы. Следовательно, во всяком частном случае можно определить молекулу. (Есть, впрочем, случаи, где понятия о молекуле сомнительны.) Вообще говоря, понятие о частице стоит совершенно твердо уже потому, что физическими методами она очень легко определяется. Для этого достаточно напомнить об определении плотности пара, и точно такое же понятие о молекуле может быть выведено из того понижения температуры застывания

растворов, которое, по-видимому, никакой связи ни в химическом, ни в физическом отношении не имеет с весом частицы, но в действительности есть одно и то же понятие о той же молекуле. Так что для данного элемента, хотя бы углерода, имея для него много соединений летучих и определяя их плотность пара, легко определить объем, а следовательно, величину частиц этих соединений. Имея много таких частиц для соединений углерода, легко найти помощью анализа весовое количество каждого входящего в них элемента. По закону кратных отношений оказывается, что во всех частицах, заключающих данное простое тело, находится весовое его количество, кратное с тем, которое отвечает наименьшему содержанию простого тела в частице соединения, а потому атомный вес есть наименьшее количество простого тела, входящее в частицу его соединений. Только этим способом удалось утвердить нынешние атомные веса всех простых тел, а было время, когда что ни химик — то новое представление о величине атомного веса элементов. Одни признавали, что атомный вес кислорода=8 по отношению к водороду, а другие говорили, что он=16. Ничто не мешало считать его равным 24 или другому количеству, кратному 8. Но это неверно, потому что нет ни одной частицы кислородных соединений, в которых бы входило 4 или 8 весовых частей кислорода по отношению к весу водорода, нигде их не бывает меньше 16 или несколько раз 16. Так что атомный вес кислорода=16 есть несомненная величина. И вот первое основное данное — атомный вес. Я повторяю, что одно учение об атомных весах элементов само по себе чрезвычайно обширно, но думаю, что общее понятие об этом предмете вы имеете в достаточном запасе из курса опытной химии. Следовательно, если мы установили атомные веса для простых тел, надобно в зависимости от этой величины выразить зависимость других свойств простых тел. Ведь атомный вес не принадлежит, скажем так, графиту, углю; нет, он принадлежит элементу, содержащемуся не только в графите, но и во всех углеродистых соединениях. Следовательно, это есть свойство не простого тела, а элемента, т. е. того абстрактного понятия об элементе, который может быть заключен как в простых, так и сложных соединениях.

Следовательно, нужно и другие свойства выбрать из тех, которые принадлежат элементам. Таких свойств немного, но они есть. Например, всякий понимает, что натрий, хлор и другие обладают совокупностью свойств как элементы, не рассуждая о том, какими свойствами обладают они в свободном состоянии (например, фтор мы не знаем в свободном состоянии). Очевидно, свойства совсем иные у металлического натрия и у галоидного хлора, а если мы возьмем мышьяк или кремний или что-нибудь подобное, то, очевидно, что у него совокупность свойств не такая, как у натрия или хлора. Это не есть щелочной или галоидный элемент, но элемент со своеобразным характером, промежуточным между характером галоида и металла. Сложность свойств подобных элементов совершенно ясно рисуется при знакомстве в химии с соединениями данного элемента, но измерять эти свойства нельзя. Они не подлежат измерению, и их должно познавать наощупь. Только те области знаний перешли в известную ступень понимания, которые можно каким-либо образом измерить. И вот то химическое различие металлических и галоидных свойств, которое служит характеристикой свойств элементов, находится в той стадии понимания, когда мы ясно его ощущаем, но не можем измерить, {т. е.} не можем его выразить каким-либо числом. Хотя эти свойства принадлежат коренным свойствам элементов, но они ускользают от измерения, а потому не могут служить для выражения законностей. Вот если мы остановимся на других свойствах, подлежащих измерению, какова способность элементов вступать в соединения, то здесь мы находимся в области таких явлений, которые имеют коренное значение, а с другой стороны, подлежат измерению. Вы уже из экспериментального курса химии знаете, что элементы входят в соединения. В этом отношении достаточно того, что калий, натрий, серебро представляют элементы, которые вступают в соединения с 1 атомом хлора, а кальций, барий и другие — с 2 атомами; железо, золото и т. д. — с тремя, а, например, углерод, кремний, цирконий и олово — с четырьмя. Есть и такие, как ванадий, фосфор, которые соединяются с 5 атомами хлора, а вольфрам и молибден —

с шестью; есть {и} такие, которые соединяются с семью, но подобные соединения не принадлежат к точно установленным. Установка этих отношений для простых тел производится точно и несомненно на основании опытных данных, так что в общем не подлежит сомнению, что эта установка возможна. Вы, конечно, знаете, что атомность водорода принята за единицу, а углерода, которого атомный вес=12, представляет атомность, так называемую эквивалентность—=4, т. е. углерод соединяется с 4 атомами водорода и замещается ими (Я потом буду еще говорить о законе замещения, а теперь только в виде примера иллюстрирую). Следовательно, для простых тел установлено понятие об их атомности с большою твердостью. (В сущности, когда дело идет о соединениях простых тел с водородом или хлором, но не с кислородом). Твердость этого понятия представляется некоторым исследователям гораздо большею, чем она есть в действительности. Именно это понятие об атомности представляется некоторым как коренное свойство атомов простых тел, по которому они обладают определенным числом сродств при вступлении в соединение с другими элементами. Такое представление лет 20 тому назад господствовало, теперь же оставлено всеми как такое, в котором необходимо было видеть неполноту наблюдений. В самом деле, никакому сомнению не подлежит, что атом ртути в каломели соединен с 1 атомом хлора, а в сулеме — с 2 атомами; первый ряд соединений (закиси) отвечает одноатомной ртути, а второй ряд (окиси) — двуатомной ртути. Также фосфор является в виде трехxлористого и пятихлористого фосфора. Было время, когда думали, что пятихлористый фосфор есть молекулярное соединение, подобное соединению с кристаллизационной водой, не превращающееся в пар. Но, когда оказалось, что есть условия, при которых пятихлористый фосфор переходит целиком в пар, не подлежит сомнению, что он представляется таким же телом, цельною частицей, как и трехxлористый фосфор, и что фосфор является здесь не трехатомным, а пятиатомным. Но я не стану входить в рассуждения о том, какая степень, можно сказать, развития понятия атомности должна быть принята как окончательная, но нужно только уви-

деть, что в этом отношении элементы по способности соединяться значительно отличаются друг от друга, и это выражается проще всего тем, что прочны или переменчивы соединения. Оставим это в стороне. Известно, что все простые тела обладают известного рода атомностью, т. е. соединяются с различными количествами атомов другого простого тела, в одном случае с одним, в другом с двумя, с тремя и т. д. атомами других элементов. Есть еще и другие свойства простых тел, которые так же, как и атомность, подлежат, будучи выражением свойств элемента, тоже измерению и могут выражать сущность характера элементов. С ними мы познакомимся далее, потому что и на рассмотренных нами двух свойствах — атомном весе и атомности — достаточно можно обосноваться. Если можно говорить о зависимости, касающейся свойств элементов, то можно говорить только об измеримых свойствах. Зависимость бывает двух родов: одна непрерывно изменяющаяся, другая — периодически. Скажем так: время все нарастает и нарастает, следовательно это будет нарастание непрерывное, тогда как часы дня или периоды дня, месяца, года представляют нарастание повторяющееся, т. е. периодическое. Спрашивается, зависимость величины атомного веса от величины атомности простых тел представляет ли функцию непрерывности или периодичности? И оказывается, что в самом деле атомность представляет периодическую функцию или зависимость от величины атомного веса, точно так же и все другие свойства выражают периодическую функцию.

Лекция 4

Таким образом, у элементов есть два свойства и два коренных отношения, зависимость которых и может оставить законность, определяющую элементы. Одно свойство, или отношение, — величина атомного веса, другое — атомность, или способность давать такие или иные формы соединений (потому что атомность иначе понимать нельзя). Обыкновенно при определении атомности исходят из понятия водородных соединений элементов; но число элементов,

дающих водородные соединения, в особенности летучие, сравнительно невелико: это немногие галоиды и металлоиды. С кислородом же, напротив, соединяются все элементы, кроме фтора, который, будучи соединен с кислородом, не соединяется с ним или если и образует соединения, то, вероятно, еще более непрочные, чем соединения кислорода с хлором {см. табл.}.

Следовательно, для выражения зависимости форм соединений с атомным весом удобнее кислородные соединения, но необходимы и соединения с водородом. Весьма простое сопоставление элементов по рядам прямо показывает тесную зависимость между кислородными соединениями и величиною атомного веса. Возьмем для примера ряд, начинающийся с натрия: 23Na, 24Mg, 27,3Al, 28Si, 31P, 32S, 35,5Cl. Ряд этот весь наполнен элементами и пропуска не представляет. Если мы посмотрим на формы их соединений, то увидим простую правильность, именно: 2 атома натрия соединяются с 1 атомом кислорода, 2 пая Mg — с 2 кислорода, глинозема — 2 пая с тремя, кремнезема — 2 пая с четырьмя, 2 атома фосфора — с 5 кислорода, 2 пая серы — с 6 кислорода и 2 пая хлора — с 7 кислорода. Следовательно, порядок этот есть порядок возрастания количества кислорода по мере возрастания величины атомного веса. Здесь явно, что между величиною атомного веса и способностью давать соединения с кислородом существует простая зависимость, но, прежде чем говорить об этой зависимости, надо посмотреть, каким образом возможно переходить к кислородным соединениям от водородных. Для того чтобы этот переход явился не как случайное обстоятельство, представляющее первичную форму зависимости, нужно вставить в середину одно замечание, одну лемму или побочную законность, которая всегда повторяется, а именно: если некоторый элемент образует летучее или газообразное соединение с водородом (большинство соединений с водородом суть газы, потому что сам водород есть легчайший элемент и увлекает другие, хотя бы и трудно летучие простые тела), то его частичный состав может быть выражен таким образом, что на 1 атом R находится H^n. Водородное соединение с элементом всегда одно, а соединений с кислородом несколько;

от этого и происходит удобство исходить от соединений водородных. Если кислородных соединений много, например с серою, а водородное — одно, то прочие соединения могут быть произведены из этого исходного соединения. Если элемент дает летучее или газообразное водородное соединение, то из него всегда образуется несколько форм кислородных соединений и притом — гидратные формы заключают столько же атомов водорода, сколько заключает в себе водородистое соединение того же элемента и представляют при этом содержание, кроме водорода и элемента, 1, 2, 3, 4 и никогда не более атомов кислорода. В общем виде гидрат такого состава: RH^nO, RH^nO^2, RH^nO^3 и RH^nO^4, подразумевая под гидратами такие соединения, которые дают соответственный ряд превращений, но не представляет характер перекисей, которые в счет не будут входить. Объясним это простейшим примером: хлор с водородом дает HCl — соляную кислоту, а с кислородом дает: хлорноватистую кислоту (HClO), хлористую ($HClO^2$), хлорноватую ($HClO^3$) и хлорную ($HClO^4$) кислоты. Точно так же фосфор образует соединение PH^3 и дает такие формы соединений: PH^3O^2 — фосфорноватистую, PH^3O^3 — фосфористую, PH^3O^4 — фосфорную кислоты. Словом, высшая форма соединений отвечает водородным соединениям элементов и содержит 4 атома кислорода у всех элементов. Если нам это известно, то можно сейчас перейти от водородных соединений к соединениям кислородным и узнать, как изменяется с переменою атомного веса содержание кислорода. Так что в этой общей схеме соединений подобного рода RH^n будет водородная форма соединений, а RH^nO^4 — высшая кислородная, и чтобы получить из нее вид кислородного соединения — ангидрида, нужно взять $2RH^nO^4$—nH^2O и получится R^2O^{8-n}. Следовательно, если n будет возрастать при перемене R, то количество кислорода будет убавляться, и, наоборот, когда количество кислорода возрастает, то тогда количество водорода, соединенного с элементом, будет уменьшаться, т. е., располагая элементы в том ряде, который мы указали вначале, по составу водородных соединений замечаем, что с возрастанием атомного веса количество кислорода увеличивается, а количество водорода уменьшается. В самом

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				RH^4	RH^3	RH^2	RH	Водородные соединения
Ряд 1	· H_1							
» 2	Li_7 ·	Be_9 ·	B_{11} ·	C_{12} ·	N_{14} ·	O_{16} ·	F_{19} ·	
» 3	· Na_{23}	· Mg_{24}	· Al_{27}	· Si_{28}	· P_{31}	· S_{32}	· $Cl_{35,5}$	
» 4	K_{39} ·	Ca_{40} ·	Sc_{44} ·	Ti_{48} ·	U_{51} ·	Cr_{52} ·	Mn_{55} ·	$Fe_{56}Co_{58}Ni_{59}Cu_{63}$
» 5	· (Cu_{63})	· Zn_{65}	· Ga_{69}	· Ge_{72}	· As_{75}	· Se_{79}	· Br_{80}	
» 6	Rb_{85} ·	Sr_{87} ·	Y_{89} ·	Zr_{90} ·	Nb_{94} ·	Mo_{96} ·	— ·	$Ru_{103}Rh_{104}Pd_{106}Ag_{108}$
» 7	· (Ag)	· Cd_{112}	· In_{113}	· Sn_{118}	· Sb_{120}	· Te_{125}	· J_{127}	
» 8	Cs_{133} ·	Ba_{137} ·	La_{138} ·	Ce_{142} ·	Di_{146} ·	— ·	— ·	— —
» 9	· —	· —	· —	· —	· —	· —	· —	
» 10	— ·	— ·	Yb_{173} ·	— ·	Ta_{182} ·	W_{184} ·	— ·	$Os_{192}Ir_{193}Pt_{195}Au_{196}$
» 11	· (Au)	· Hg_{200}	· Tl_{204}	· Pb_{206}	· Bi_{209}	· —	· —	
» 12	— ·	— ·	— ·	Th_{231} ·	— ·	U_{240} ·	— ·	
	R^2O	R^2O^2 RO	R^2O^3	R^2O^4 RO^2	R^2O^5	R^2O^6 RO^3	R^2O^7	Высшие окислы RO^4

деле, кремний соединяется с 4 паями водорода, фосфор с тремя, сера с двумя и хлор с одним, т. е. по мере возрастания количества кислорода способность соединяться с водородом уменьшается. Следовательно, если бы мы пошли в обратном порядке, то имели бы {все} большее содержание водорода, но эти элементы, которые идут дальше {кремния}, {имея} металлические свойства, не имеют способности соединяться с водородом и давать летучие соединения. Таким образом, из этого примера видно, как изменение атомного веса изменяет содержание кислорода и водорода. Раз это становится укрепленным, ясным, периодическая законность выступает в простейшем виде по отношению к зависимости форм соединения с атомным весом.

Число форм, которые дают элементы, сравнительно очень невелико. Обозначим через R элемент, а через X тот другой элемент, с которым первый соединяется, предполагая его одноатомным, т. е. таким, как водород, хлор и т. д. (в соединениях с кислородом каждый атом надо считать за 2X). Принимаем, что в соединениях с X элемента R X приходится на 1 атом R, потому что все другие соединения с большим количеством R суть только усложнения простейших типов, так как вы знаете уже, вероятно, как из простейших форм соединений, например водорода с углеродом, можно произвести все сложнейшие формы соединения по определенным правилам. Форм соединений, собственно говоря, известно весьма немного, именно около восьми: RX^1, RX^2, RX^3, . . . и т. д. до RX^8. В разбираемом здесь ряду (NaCl) все эти элементы дают соединения с 1, 2, 3 . . . $>$X, а так как кислород двухатомен, то на 2R входит указанное количество кислорода. Следовательно, тут нет только формы высшей, заключающей 8X, или если бы она была с кислородом, то нет элемента, который бы заключал на 2 атома элемента 8 атомов кислорода. Но такие элементы встречаются в VIII группе, но в других рядах, а именно осмий и рутений, дают такие соединения. Следовательно, формы, вообще говоря, соединений воспроизводятся в последовательном порядке, распределенном по величине атомного веса. Если же число форм невелико, то очевидно, что они должны

повторяться; если число элементов значительно, то, следовательно, по мере возрастания атомного веса будут повторяться те же самые величины атомностей, те же самые формы соединений, и если мы расположили все элементы линейно в порядке их атомных весов, начиная от 0, и по этой линии восстановим перпендикуляры, длина которых будет означать атомность, то в первом ряду по мере возрастания атомного веса будет возрастать атомность, во втором ряду точно так же и так будет повторяться много раз, т. е. получится пилообразная форма и периодическая функция или зависимость. Здесь она видна с чрезвычайною простотою и совершенно ясно, и существование ее связано с тем, что число форм, образуемых при соединениях разных элементов, сравнительно невелико, число же элементов значительно. Если мы от этой зависимости перейдем к зависимостям другим, потому что у элементов есть целая масса других коренных свойств, то увидим соответствие в этой вышерассмотренной зависимости с изменением свойств других элементов. Я остановлюсь теперь на коренных свойствах элементов, не говоря о свойствах простых тел и говоря о свойствах их соединений, {буду} иметь только в виду коренные свойства элементов, как их атомный вес и атомность. Это не есть нечто реальное, наблюдаемое нами, это есть некоторое отвлечение, обобщение, потом уже мы перейдем к реальным, к видимым свойствам простых тел и их соединений. Между коренными свойствами элементов на первом месте надо поставить их способность играть роль основную, с одной стороны, и кислотную — с другой. Вам известно, что абсолютную меру этой способности нет возможности определить в настоящее время: с другой же стороны, существует последовательный переход от кислот к основаниям. Что такое кремнезем? Конечно, слабая кислота, но ее кислотные свойства малы, сравнительно с другими кислотами. Глинозем же по отношению к одним элементам играет роль кислоты, тогда как по отношению к другим имеет значение основания; следовательно, он представляет собою вещество переходное. Сама вода есть переходный окисел и способна соединяться как с кислотами, так и с основаниями. Если таковы свойства коренных законностей, то можно уже

выводить следствия, которые должны выражаться в природе тела. Если зависимость атомного веса от формы соединений представляет в самом деле естественную, правильную, общую зависимость, выражающую коренные свойства элементов, то, очевидно, что и другие свойства будут последовательно изменяться по мере изменения атомного веса, т. е. и кислотные и основные свойства будут изменяться постепенно, периодически, по мере изменения атомного веса. Если придет время, когда можно будет точным весом выразить кислотность или основность элемента, тогда можно будет, расположив элементы по величине атомного веса, восстановить перпендикуляры, выражающие кислотные и основные свойства. Кислоты будут выше оси абсцисс, а основания — ниже ее. На самом деле это и есть. Достаточно указать на то, что все элементы чисто кислотные или по преимуществу кислотные находятся с одной стороны системы. Вот хлор, бром, иод суть галоиды, удерживающие кислотные свойства; сера, селен, теллур также обладают кислотными свойствами. Идя же от этого кислотного края, мы видим основания. Металлический представитель — натрий дает одну форму окисления и имеет чисто основной характер; магний обладает более слабыми основными свойствами; глинозем представляет собой вещество переходное; кремнезем является с весьма слабыми кислыми свойствами, а у фосфора уже кислые свойства ясно выражены. Так что можно сказать, что это свойство выражается вполне теми же периодами, какими выражаются и формы соединений (атомность). Из других свойств, принадлежащих элементам в корне, я изберу еще одно свойство: распространение их в природе, потому что если мы имеем дело с естественным законом, определяющим природу элементов, то, очевидно, должна существовать некоторая зависимость между величиною атомного веса и распределением в природе элементов; на самом деле это и есть. Прежде всего обратим внимание на то, что среди окружающей нас природы встречаем малое число элементов: большинство же известных нам элементов представляет редкости природы и открываются только в особых условиях, например в трещинах горных пород, и иногда составляют

такую редкость, что едва-едва могли быть открываемы. Все же обычные в природе элементы принадлежат к числу легчайших. Водород, кислород, алюминий, натрий, кальций, калий, магний, железо — все обладают сравнительно небольшим атомным весом; во всяком случае железо — последний (по величине атомного веса) из элементов, значительно распространенных в природе (вам, вероятно, известно из физиологии растений, что растения не могут развиваться в среде, которая не обладает некоторым количеством железа, потому что в зеленых частях растения, как и в крови животных, содержится железо). Остальные же элементы с высшими атомными весами представляют собой вещества, редкие в природе. Но есть еще редчайшие, между ними есть ряд, заключающий итрий, церий, дидим, лантан, ербий, которые в обычном обращении не участвуют и открываются с большим трудом, и эти располагаются точно так же в определенном месте в системе, как я объясню далее. Но я особенно хочу остановиться на том обстоятельстве, что в целом {при} изучении природы {важно} изучение организмов, а в организмах встречаются лишь главным образом, даже исключительно, элементы с весьма малым атомным весом. В самом деле, уголь, водород, кислород, сера, фосфор, калий, натрий обладают сравнительно малым атомным весом. Желательно было бы осветить эту сторону предмета. Почему же это так? Я не стану рассматривать, отчего на поверхности земли {преобладают элементы с малым атомным весом} (хотя и это можно осветить с известной стороны, если обратиться к истории происхождения земли, но это бы нас далеко завело), я хочу лишь обратить внимание на то, что такое обстоятельство, как распространение в организмах лишь элементов с малым атомным весом, имеет свой определенный смысл, который будет виден из следующих немногих посылок. Вы знаете, конечно, что по закону Дюлонга и Пти произведение из величины теплоемкости на величину атомного веса есть для всех элементов величина постоянная, а именно близкая к 6. Следовательно, чем легче элемент, чем меньше его атомный вес, тем теплоемкость будет больше, при прочих равных условиях. Если же теплоемкость становится больше, какой смысл этого явления

в существе? Это значит, что запас внутреннего движения велик. Ведь теплоемкость есть не что иное, как количество тепла, расходуемое на нагревание тела на 1°. Тот запас, который идет или тратится при охлаждении, не исчезает. Ведь только при охлаждении до абсолютного нуля этот запас исчезает, тогда только теплотная энергия уничтожается. Очевидно, что у того элемента, который обладает малым атомным весом и большою теплоемкостью, будет иметься больший запас энергии, чем у элемента, который имеет большой атомный вес и малую теплоемкость, а организмы суть носители энергии, и главная причина их деятельности заключается в запасе энергии внутри их. При малом атомном весе и значительной теплоемкости элементов, образующих вещество, внешние условия будут оказывать меньшее влияние, будут производить меньшее изменение и поэтому самостоятельности больше будет в организме, когда он составлен из легчайших по атомному весу частиц. Возьмем другое обстоятельство. Известно, что скорость движения газовых частиц будет изменяться или изменяется с плотностью газов. Это видно особенно ясно из того простейшего наблюдения, что скорость вытекания через тонкие отверстия у газов более плотных гораздо меньше, чем у газов, обладающих меньшею плотностью. Водород, будучи в 16 раз легче кислорода, в 4 раза скорее вытекает из тонких отверстий, чем кислород. Вытекание же из тонких отверстий определяется не чем иным, как скоростью движения частиц; плотность же находится в связи с атомным весом. По закону Авогадро—Жерара и Гэ-Люссака, плотность в газообразном состоянии будет находиться в явной зависимости от величины атомного веса, т. е. чем атомный вес больше, тем больше и плотность, чем меньше атомный вес, тем меньше и плотность. Следовательно, при малом атомном весе быстрота движения будет больше; и для создания организмов, у которых движение составляет главный объект жизни, нужны, следовательно, элементы, у которых подвижность была бы весьма значительна. Так что и с этой стороны понятно, что сложение таких форм, которые называются организмами, наиболее удобно можно произвести из элементов сравнительно легких. Я нарочно вдался в эту сторону вопроса, чтобы стало сразу

ясным, что даже такие, можно сказать, на первый раз чуждые обобщений отношения, как распределение элементов в природе, находятся в зависимости от величины атомного веса. Следовательно, в величине атомного веса мы должны искать причину всякого рода отношений, свойственных элементам; только зависимость, которую представляют эти свойства, представляет функцию особого характера. О характере этой функции я не стану долго говорить, но для того чтобы сделать этот характер более ясным, для этого предварительно надобно остановиться над теми реальными свойствами, которые легче наблюдать, потому что если мы будем все находиться в абстрактных сферах, как атомность, как распространение в природе, то мы не будем иметь в руках действительного критерия. Вот, если мы перейдем к температуре плавления, к удельному весу, непосредственно наблюдаемым свойствам, тогда у нас получатся свойства, в которые и Фома неверный будет иметь возможность вложить пальцы и убедиться в том, что действительность отвечает той зависимости, которая для абстрактных свойств существует. В следующий раз мы и рассмотрим эти свойства, которые находятся в зависимости от периодической величины атомного веса.

Лекция 5

Объем всякого вещества при прочих равных условиях: при той же плотности и т. д. пропорционален весу вещества, что само собой понятно.

С другой стороны, совершенно понятно, что объем обратно пропорционален плотности вещества, или удельному весу его, потому что, чем больше будет плотность при том же весе, тем меньше будет объем. Следовательно, для суждения об относительных объемах веществ совершенно достаточно знания веса и плотности вещества, т. е. достаточно знать частное, получаемое через деление веса вещества на его плотность, и, чтобы судить об объемах веществ, действующих химически, совершенно достаточно знать вес атомов и делить их на плотности действующих веществ. Так как плотности веществ в твердом и жидком состоянии почти одни и те же

или весьма мало отличаются, в парообразном же и газообразном весьма отличаются, то должно резко различать законности в отношениях плотностей твердых и газообразных тел. Зная, что существуют совершенно простые законности, касающиеся объемов и плотностей в газообразном и парообразном состояниях, и что частичные объемы в паро- и газообразных состояниях равны, если мы захотим узнать для элементов и их соединений зависимость объемов от атомных весов или существование или отсутствие периодической изменяемости, то мы должны взять объемы в твердом или жидком, а не газообразном состоянии. Эти величины отношений между {атомным весом и плотностью} для твердых и жидких тел называются удельными объемами. Величина удельных объемов есть величина реальная. Конечно, неудобно наблюдать объемы тел, вступающих во взаимодействие, но, зная их плотность и изменения в объемах, происходящие при химических процессах, и {беря} прямо простые тела в твердом и жидком виде и {деля} атомные веса, им принадлежащие, на плотность, им свойственную в твердом и жидком состояниях, получим частное, выражающее объем, в котором эти тела вступают в химические взаимодействия. Атомные веса выражают весовое количество тела, вступающее во взаимодействие. Вот если мы по оси абсцисс отложим атомные веса элементов, а ординатами восставим удельный объем по отношению к простым телам, то получим такую же пилообразную кривую, о какой говорили раньше. Немного примеров достаточно для того, чтобы это иллюстрировать. Я возьму пример из той же самой области, на которой раньше останавливался, и не буду повторять удельных весов, а прямо только удельный объем. Натрий имеет удельный объем 24, магний, который следует за ним по атомному весу, — 14, алюминий — 11, кремний, фосфор — 14, сера — 15 и у хлора, который хотя и газ, но превращается в жидкость, — 27. Точно так же если мы возьмем другой ряд, начинающийся, положим, с серебра, то увидим: удельный объем серебра=10, кадмия=13, индия=15, олова=16, сурьмы=18 и теллура=20, т. е. порядок относительного изменения в атомных весах выражается и относительным изменением в величине удельных объемов. Следовательно, и

для всех простых тел, точно так же, как и для атомностей и других свойств, получим восходящие и нисходящие ветви повторяющейся кривой, т. е. удельный объем находится в периодической зависимости, как и другие свойства, а это свойство есть реальное свойство. Считаю невозможным входить в другие подробности, сюда относящиеся, потому что то же самое нужно сказать о хлористых соединениях, о их солях т. д., но это завлекло бы нас далеко. Но я считаю необходимым остановить выше внимание на следующем крупном обстоятельстве, на связи такого реального свойства, как плотность или удельный объем, этой численно измеряемой величины с такими отношениями, которые понимаются не настолько ясно, но при знакомстве с химическими данными резко выступают. Я хочу сказать о силе химического сродства, которая стоит в ясной зависимости от величины удельных объемов. A priori можно себе представить дело так, что химическая реакция есть результат действия атомов однородных или разнородных друг на друга и в результате такого воздействия получается проникновение одних атомов другими, или образование нового вещества. Следовательно, те атомы, которые будут представлять значительное друг от друга удаление, будут более доступны химическим изменениям, чем те, которые будут сближены между собою. Каковы бы ни были законы молекулярного движения, во всяком случае они должны представлять и представляют некоторое сходство с притяжением небесных светил, законы которого имеют значение на большом расстоянии и по которым сила притяжения прямо пропорциональна массе и обратно пропорциональна квадрату расстояния и весьма быстро уменьшается с увеличением расстояния.

Во всяком случае расстояние между атомами должно иметь явное влияние на ход химического взаимодействия; расстояние же у тех однородных атомов, у которых объем велик, очевидно будет велико; следовательно, их притяжение будет мало. Если же величина атомов мала, то проникновение их другими атомами будет совершаться легче. Следовательно, a priori мы можем сказать, что те простые тела, которые будут представлять большое расстояние между атомами, будут иметь и бóльший удельный объем, а тогда кубический

корень из этой величины будет представлять среднее расстояние атомов друг от друга. Те простые тела, у которых объем велик, будут представлять более легкое воздействие, чем те, у которых объем мал. Наибольший удельный объем в рассматриваемом ряду (Na. . .Cl) представляют натрий и хлор, и из всех этих простых тел они суть самые легко реагирующие; точно так же из других простых тел самые легко реагирующие суть щелочные металлы и затем галоиды, и в самом деле, их удельный объем K=45, Rb=56, Cl=27, Br=27, Li=26. Самые трудно реагирующие суть благородные металлы, и их удельный объем, следовательно, Pt=9, Ir=9, Au=10, Rh=9, Ag=10; наиболее неизменяем углерод и его видоизменения. Когда хотят обозначить {сделать} знак неизменяемым, то не только печатают углем—сажею, но и в землю насыпают в межевых знаках уголь, потому что уголь неизменяем и удельный объем его чрезвычайно мал, всего 3,4. Следовательно, в самом деле, априорное заключение о том, что с величиной удельных объемов связано выражение химического взаимодействия, или энергия химического взаимодействия, в действительности оправдывается. А если мы видели в периодическом распределении элементов последовательное изменение свойств, начиная с перемены химических сил, то в удельных объемах будет то же. С другой стороны, этот предмет становится наиболее наглядным, если мы возьмем какой-нибудь обыкновенный металл: свинец, медь, железо, серебро и т. д. и сличим объем, занимаемый металлом, с объемом его соединений (например, хлористое серебро); {мы} увидим, что объем металла меньше объема его соединений, т. е. что при образовании соединений обычных металлов происходит, конечно, изменение, но незначительное: объем металла и объем соединяемого тела входят с сжатием или расширением в общий объем. Совсем не то, когда мы имеем такие сильно реагирующие элементы, как калий, натрий и т. п.; объем их соединений, даже большинство объемов их соединений, меньше объема самого металла; достаточно взять для примера окись натрия, когда 1 атом натрия входит в окись, т. е. когда мы возьмем $\frac{Na^2O}{2}$, т. е. 23Na+8O; объем

окиси=11, т. е. из 24 объемов натрия получается 11 объемов его окиси. Это значит, берется некоторый объем натрия, в него входит кислород, перемешивается с ним в пространстве и образует частицу окиси натрия, но при этом вся масса сжимается и самая материя натрия сжимается и получается не больший объем, а меньший. Точно то же можно сказать и о других подобных соединениях: например, объем калия=45, а объем окиси калия=17. Если же мы возьмем кремний и посмотрим, что происходит с ним при соединении с кислородом, то увидим, что удельный объем кремния 12, когда же к нему присоединяются 2 атома кислорода, то получается 23, т. е. объем увеличивается почти вдвое. Следовательно, здесь атомы кремния должны были раздвинуться, тогда как атомы калия от присутствия кислорода сжимаются, сдвигаются и объем уменьшается. Я остановился на этом только ради того, чтобы показать, что такое реальное свойство, как удельный объем, представляет очевидную связь с коренными свойствами, принадлежащими веществам. Затем из множества других свойств я избрал еще два физических свойства, реально наблюдаемые и прямо, без всякого сведения о периодическом законе, непосредственно находимые, а именно: температура плавления и количество тепла, выделяющееся при химических соединениях. На них точно так же, как и на других свойствах: теплоемкости, температуре кипения, теплопроводности, растяжимости и т. д., повторяется периодическая изменяемость; но о всех их было бы излишне говорить, да и {для} многих имеется неполнота сведений. Говоря же о температуре плавления и о количестве тепла, выделяемого при химических соединениях, мы имеем в распоряжении довольно полное наблюдение, в особенности благодаря исследованиям Карнелли в Англии относительно изменений температуры плавления сложных тел (я беру нарочно не простые, а сложные тела) в зависимости от атомного веса элементов, их образующих. Непосредственное наблюдение дает величину температур плавления. Карнелли считает ее обыкновенно числами не от нуля градусов, а от абсолютного нуля, т. е. от — 273. Следовательно, для того чтобы получить настоящую величину, надо вычесть из найденного числа

273. Вы из физики знаете, что такое абсолютная температура нуля, и, следовательно, для вас ясно, что теплотная температура представляется в большей простоте, когда температура считается от абсолютного нуля. Карнелли показал, что температура плавления последовательно изменяется за изменением атомного веса, как и другие свойства. Я приведу температуры плавления, взяв их прямо от Карнелли, именно хлористых соединений, в которых количество хлора будет не одинаково, а будет последовательно изменяться:

$NaCl = 1045$
$MgCl^2 = 981$
$AlCl^3 = 304$
$SiCl^4 = 205$
$PCl^3 = 200$
$SCl^2 = 199$
$ClCl = 198$

Последние четыре тела плавятся, следовательно, ниже нуля. Здесь мы имеем постепенно нисходящий ряд по мере возрастания атомных весов, входящих в состав элементов. Приведу еще другой ряд, потому что свойства эти редко циркулируют в руководствах и лучше остановиться на каком-нибудь примере:

$CuCl^2 = 707$
$GaCl^3 = 346$
$GeCl^4 = 260$
$AsCl^3 = 244$
$SeCl^3 = 237$
$BrCl = 229$

Здесь точно так же есть ряд, последовательно изменяющийся по величине атомных весов, а ведь температура плавления есть данное, непосредственно наблюдаемое, без всякой зависимости от какого-нибудь химического отношения вещества. Приведу еще сведения, касающиеся периодической изменяемости в величинах, непосредственно наблюдаемых по мере последовательного изменения

атомного веса, именно относительно теплот, выделяющихся при образовании хлористых соединений. Здесь легче можно привести к однообразию непосредственно полученные данные, потому что с хлором соединяются различные элементы в различных пропорциях, как кремний с 4 {паями}, а натрий с 1 {паем} хлора, и если, следовательно, все величины количеств тепла приведем к 1 атому хлора, то получим величины, сравниваемые между собой. Полноты наблюдений здесь нет, но данные Томсона дают возможность в нескольких частях системы элементов видеть непосредственно применимость периодической зависимости. Для натрия при соединении его с хлором получается 95 больших калорий тепла, взявши тело в граммах, а воду в килограммах, что удобнее, чем брать в граммах тело и воду, потому что получаются более крупные цифры. Следовательно, если мы возьмем 23 г натрия, соединяющиеся с пайным количеством хлора, с 35 {г} хлора, то при этом разовьется такое количество тепла, которое способно нагреть 95 кг воды на 1°. При химическом соединении Mg с Cl получаются 73 больших калории, Al+Cl=55 больших калорий, Si+Cl=40, P+Cl=23, S+Cl=12 и Cl+Cl получается нечто, очень близкое к нулю. Я остановился на таких реальных свойствах, как температура плавления, удельный вес и количество тепла, получающееся при образовании химических соединений, именно потому, что они представляют три класса физических свойств, определяемых чисто физическими, можно сказать, инструментами и средствами и, следовательно, по существу дела не зависящих от химических отношений и представлений, и они оказываются в прямой зависимости от величины атомных весов. Я не провожу этих свойств на всей системе: они видны и из частичного примера. Теперь, — видя, что свойства не только такие, можно сказать, отвлеченные, которые мы не можем измерять, или такие, в которых можно подозревать химические предубеждения, но и такие реальные, как чисто физические свойства, находятся в зависимости от периодической величины атомных весов, — возвратимся опять к периодической системе, чтобы видеть некоторые подробности, к ней относящиеся. Если последовательно написать периоды эле-

ментов, как это сделано на таблице, то мы легко заметим, что есть такие группы, как начинающаяся с натрия, для которой нет элементов в VIII группе, и есть такие, как у группы, начинающейся с калия, у которой, кроме 7 элементов, таких же, как и в предшествующей группе, имеется 4 или 3 элемента в VIII группе. Вследствие этого становится очевидным, что не все ряды совершенно одинаковы, и легко заметить, что и в этом отношении существует периодическая зависимость. 4-й ряд, 6-й и 10-й имеют VIII группу, а нечетные ряды не имеют. Следовательно, ясно, что один четный и один нечетный составляют вместе с VIII группой один большой период, т. е. если мы начнем с Rb, то в этом ряду будет VIII группа и, следовательно, этот ряд вместе с 7-м рядом, оканчивающимся иодом, составляет один большой период. Чтобы получить реальное представление о том,

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ

R^2O	I	Li = 7	K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	— — —
RO	II	Be = 9	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	— — —
R^2O^3	III	B = 11	Sc = 44	Y = 89	La = 138	Yb = 173	— —
RO^2	IV (H^4C)	C = 12	Ti = 48	Zr = 90	Ce = 142	—	— Th = 231
R^2O^5	V (H^3N)	N = 14	V = 51	Nb = 94	Di = 146	Ta = 182	— —
RO^3	VI (H^2O)	O = 16	Cr = 52	Mo = 96	— —	W = 184	U = 240
R^2O^7	VII (HF)	F = 19	Mn = 55	—	— —	— —	— — —
RO^4			Fe = 56	Ru = 103	— —	Os = 192?	— —
	VIII		Co = 58	Rh = 104	— —	Ir = 193	— —
			Ni = 59	Pd = 106	— —	Pt = 195	— —
R^2O	I H = 1	Na = 23	Cu = 63	Ag = 108	— —	Au = 196	— —
RO	II	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112	— —	Hg = 200	— —
R^2O^3	III	Al = 27	Ga = 69	In = 113	— —	Tl = 204	— —
RO^2	IV (H^4R)	Si = 28	Ge = 72	Sn = 118	— —	Pb = 206	— —
R^2O^5	V (H^3R)	P = 31	As = 75	Sb = 129	— —	Bi = 209	— —
RO^3	VI (H^2R)	S = 32	Se = 79	Te = 125	— —	— —	— —
R^2O^7	VII (HR)	Cl = 35	Br = 80	J = 127	— —	— —	— —
Период		1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й

что здесь замечается, достаточно припомнить те формы сравнений, которые мы употребляли раньше: если обыкновенная периодическая форма представляет собой подобие пилы, у которой зубцы подобны один другому, то, разделяя ряды на содержащие VIII группу и не содержащие ее, мы можем сравнить систему эту с пилою, у которой большой зубец разделяется малым. Тогда ряд, отвечающий большому и малому зубцам, будет соответствовать одному большому периоду. Периодическая повторяемость свойств элементов тут будет очевидна, т. е. Cl, Br, J занимают в больших периодах последние места, а соседние ряды не занимают; точно так же Ca, Sr, Ba занимают в больших рядах соответствующие места, а не перемешиваются, как на таблице с малыми периодами, с Mg, Zn и Cd, которые, в свою очередь, представляют свою аналогию. Следовательно, в периодической системе элементов нужно различать малые периоды и большие периоды; и действительно, периодическая зависимость относится только к большим периодам. Ряды на таблице расположены так потому, что неудобно бы было делать большие ряды и повторять тот же ряд окислов, который уже являлся здесь. Это нужно заметить, потому что только с большими периодами становится понятною известная сторона, относящаяся к элементам.

Так, например, располагая по большим периодам, можно заметить, что все редкие элементы находятся в одном месте системы, точно так же и распространенные в природе находятся в начале системы и обладают малыми атомными весами. Только при распределении на большие периоды становится возможным видеть вперед свойства тех элементов, которые еще не были открыты, когда устанавливалась периодическая система. Дело в том, что каждая законность, открываемая при изучении природы, может обладать характером обобщений известного; это, в сущности, классификация. Классификация и есть обобщение известного. Но если основное начало взято из действительной природы, то тогда не только можно интерполировать или распределять то, что известно, но можно узнавать и отыскивать и вне тех пределов известности, которые составляют главный объект классификации, т. е. можно узнать на основании данных законов и то,

что неизвестно, подобно тому как при вере определяется уверенность в невидимом, как в видимом, в желаемом и ожидаемом, как в настоящем. Истинная и единственная проверка точности и понимания знаний состоит в этом роде предсказания. Достаточно для примера взять следующее: наши понятия о движении небесных светил потому имеют уверенность и убедительность, что мы можем предсказать не только год, число, месяц и час, но даже минуты и секунды таких явлений, как лунное или солнечное затмение. Не будь полного понимания всех отношений, которые при этом представляются, конечно, не было бы возможности узнать и расчесть всю эту зависимость. Так же точно и здесь справедливость периодической зависимости свойств элементов от атомного веса дает возможность предсказывать свойства неизвестных элементов. Я не стану заниматься такими, которые до сих пор не открыты, но укажу на то, что когда с 1869 или 1870 г. периодическая система стала известна, стало несомненно, что некоторые места не наполнены до сих пор и можно было бы предугадать свойства неизвестных элементов. Их атомный вес, например, уже ясен, потому что {в ряду} имеются одно-, двух-, трех- и пятиатомные элементы, а четырехатомного нет, следовательно место это должно быть занято этим неизвестным элементом. Формы соединений его тоже совершенно определяются из места, занимаемого им в системе. Химические свойства его — кислотность или основность — точно так же определяются прямою последовательностью, потому что свойства изменяются постепенно и здесь для неизвестного элемента должны изменяться так же, как и для известного. Точно так же можно узнать и физические свойства по последовательному изменению удельных объемов. Если бы чего недоставало, мы можем узнать удельный объем и по нему расчесть удельный вес. Зная удельный объем, можно точно так же узнать и температуру плавления его соединений и количество тепла, выделяющееся при химических взаимодействиях; одним словом, все свойства могут быть найдены и выражены, как и для реальных веществ. Для неизвестных элементов были указаны их свойства, и затем до сих пор три элемента подтвердили вполне высказанное о них. В {18} 75 г. Лекок де-Буабодран открыл гал-

лий, и тотчас же можно было видеть и указать на основании периодической системы, что это за элемент, тогда как не было измерено ни одно из его свойств и только было известно, что это вещество представляет некоторую связь с цинком, находится в цинковой обманке и представляет летучие соединения. Можно было предугадать, что этот элемент подобен алюминию, и поэтому он вначале был назван экаалюминием, а затем уже галлием. Все его предсказываемые свойства прямо подтвердились. В (18)79 г. Нильсон исследовал очень редкий минерал — гадолинит и, исследуя так называемые гадолинитовые металлы, нашел и подтвердил вполне до тех пор не известные свойства металла, который следует за бором и который был назван экабором, а теперь скандием, потому что найден в Скандинавии. В нынешнем году найден и третий из недостающих здесь элементов, следующий за кремнием, которому предварительно было дано название экасилиция. Его атомный вес около 72; открыт он был в фрейбергской серебряной руде и назван Винклером германием. Все предсказанные для него свойства оправдались вполне. Вот эти открытия неизвестных элементов и предсказания заранее их свойств указывают, что в действительности зависимость свойств элементов от величины атомного веса {является} периодической зависимостью. Таким образом, мы в предшествующем изложении познакомились с первою основною законностью химической статики, а именно с периодическим законом, относящимся к простым телам и выражающим множество различных свойств. По этой-то причине, что многие различные причины выражаются периодическим законом, мы можем все остальные сведения, относящиеся к простым телам и элементам, подвести под этот закон и, следовательно, можем оставить изучение статики элементов и прямо перейти к статике сложных тел. Но прежде, чем сделать это, я считаю весьма полезным для дальнейшего понимания периодического закона указать еще на два исследования, к этому закону относящиеся, а именно для выражения величин атомных весов. Когда мы располагаем элементы в периодической зависимости и наблюдаем те отношения в изменении свойств, которые существуют с последовательным возрастанием атомных весов, тогда мы руковод-

ствуемся лишь порядком, в котором располагаются элементы по величине атомного веса, не обращая внимания на то, каковы в самом деле численные значения атомных весов, выражающие коренные свойства данного элемента. Но если мы теперь обратим внимание на эти числа, то заметим некоторые особенности, которые можно проще всего сгруппировать способом, указанным шведским ученым Ридбергом, с которого и я начну следующую лекцию.

Из лекции 6

Ридберг занимался многими сторонами периодического закона, составляющими текущий вопрос химического мировоззрения, а потому и заслуживает внимания. Ридберг вошел в новую сторону при рассмотрении периодической зависимости свойств от атомного веса, а именно он остановился на самых величинах атомного веса, предполагая, следовательно, что периодическая зависимость существует, т. е. что в самом деле свойства находятся в известной зависимости от атомного веса. В самом деле, когда мы известную зависимость утвердим в общих основаниях, тогда естественно перейти к подробностям предмета. Не раз были попытки войти в эти подробности, но первая, наиболее рациональная и заслуживающая внимания, есть попытка Ридберга. Не выставляю вам ее как окончательное и твердо установленное следствие периодической системы, но указываю па нее для того, чтобы показать направление, в котором движется разработка этого предмета. Прежде всего он отобрал атомные веса легчайших элементов до железа включительно, т. е. тех самых, которые распространены в природе и, следовательно, изучены более других. Эти элементы, оказывается, с большою вероятностью приближаются к целым числам, сообразно закону Прута. Это давно известно, что атомные веса, хотя в точности не входят в кратные отношения с водородом, но близки к ним. У кислорода атомный вес не ровно 16, а 15,96, т. е. величина, чрезвычайно близкая к круглому числу 16, и так как точность наблюдений близка к тому же пределу, то близость здесь можно допустить, хотя в других случаях целость

атомных весов по отношению к водороду принять нельзя. Например, у хлора атомный вес не 35, а 35 с $^1/_3$ или с $^1/_2$. Ридберг задался вопросам относительно величины атомных весов 23 элементов, которые встречаются в первых рядах до железа, замечая, что все наши сведения об атомных весах суть сведения относительные, т. е. мы не имеем абсолютной величины атомного веса, а только отношение к весу водорода; если сама величина — относительна, то и исследовать можно только {значения} относительных величин. Следовательно, исследованию подлежит атомный вес, можно сказать, деленный на некоторое число, для него характерное. И вот, так как в природе, вообще говоря, по крайней мере легче всего нам удаются в изучении отношения, обыкновенно простые, то Ридберг и расположил все элементы, которые взял вначале, на 4 группы: на такие, которые делятся на 4, т. е. представляют некоторую величину, помноженную на 4, затем на такие, которые представляют величины $4n+1$, $4n+2$ и $4n+3$. Следовательно, все должны расположиться в эти группы, и оказалось, что в числе элементов, выражаемых через 4, находится 10 элементов из указанных 23, в числе имеющих значение $4n+1$ — 2, в числе $4n+2$ — один азот, $4n+3$ — опять 10 элементов, т. е. следовательно, здесь элементы распределены почти поровну на такие, которые представляют значение $4n$, и на представляющие значение $4n+3$. Что особенно характерно и замечательно — первые элементы относятся к числу четноатомных, а вторые — к нечетноатомным. Что такое четно- и нечетноатомные элементы — будет ясно из того, что формула окисла (одноатомного) элемента соответствует соединению R^2O, потому что кислород — двухатомный элемент, а формула соединений с одноатомным элементом, — а это и будут галоидные соединения, в которых галоид одноатомен, — RX. Следовательно, элемент этой группы будет нечетноатомный: здесь X один. Во второй группе будет RX^2, т. е. четноатомный. Так, хлористый кальций, хлористый магний — четные группы и выражают элементы четноатомные. К числу таких же элементов принадлежат цирконий, титаний, олово, хром, молибден и т. д. Атомные веса четноатомных элементов имеют значение $4n$. Сюда

относятся: C, O, Mg, Si, S, Ca, Ti, Cr, Te. Из нечетноатомных, $4n+3$, будут литий, бор, фтор, натрий, алюминий, фосфор, хлор, калий, ванадий и марганец. Так что прежде всего выступает на вид то обстоятельство, что, выразив в круглых целых числах величины атомных весов легчайших элементов, можно заметить, что четноатомные представляют величины веса $4n$, а нечетноатомные $4n+3$. Затем, и в этой дальнейшей стороне предмета наибольший интерес в исследованиях Ридберга состоит в том, что, приняв указание, выведенное только из легчайших элементов, а остальные и взять нельзя, потому что большинство атомных весов недостаточно твердо уяснено, приняв указание, что четноатомные$=4n$, а нечетноатомные$=$ $=4n+3$, он исследовал все элементы, расчел те отступления, которые представляют величины, действительно наблюденные. Рассчитывал это, например, скажем так. Возьмем натрий: его атомный вес, по определению Стаса и других,$=22{,}995$; приняв $n=5$, получим $4\times5+3=23$. Следовательно, разница будет очень маленькая, 0,005. Возьмем рубидий: по определениям его атомный вес$=85$, а приняв $n=20$, получим $20\times4+3=83$. Следовательно, разница $+2$. Таким образом, величина атомного веса каждого простого тела будет состоять из основного числа, которое определяется вышеуказанным правилом $4n$ для четноатомных и $4n+3$ для нечетноатомных, плюс та разность, которую представляет действительный атомный вес. Таким образом, для всех известных элементов он выразил величины атомных весов и нашел, что отступления эти и разности, которые я сейчас указывал, изменяются правильно как для четноатомных элементов, так и для нечетноатомных элементов и представляют периодическое видоизменение, т. е. если мы отложим по оси абсцисс величины атомных весов, по ординатам восставим те разности, которые представляют истинные величины атомных весов и найденных тем способом, который указан выше, то получится кривая, ординаты которой будут выше или ниже оси абсцисс. Таким образом, получаются две волнообразные кривые — одна для четноатомных элементов, другая для нечетноатомных. Что характерно, так это то, что волнообразная кривая, возрастающая в своих амплитудах

в соответственных частях как для четно, так и для нечетноатомных, в некоторых местах представляет неправильности, так что не подлежит сомнению, что в этих рядах есть некоторая погрешность, значение которой можно иметь в виду до некоторой степени; но существует известного рода периодическое изменение в этих разностях, так что не подлежит сомнению, что и нечто естественное в указанном законе существует, так как и эти разности подвергаются изменению, как и другие величины. Здесь возможно в будущем ждать того, что при разработке этой стороны предмета будет достигнута возможность не только на основании общей стороны периодической системы приблизительно с большою уверенностью в крупных чертах судить о свойствах элементов, о величине атомного веса, но будет возможность судить и в точности, т. е. достичь того, что достигается при детальной разработке предмета, т. е. сперва нужно понять предмет в общих чертах, затем разработать в подробностях, и так как в такой разработке можно достигнуть общих законов, иметь абсолютную точность, то можно надеяться, что с течением времени изучение этого предмета доведет до того, что величина атомных весов будет определяться с большою точностью. Это составляет текущий вопрос времени, что очевидно из множества мемуаров, являющихся в этом отношении. Еще третьего дня в заседании Химического общества, здесь, в Петербурге, поднимался этот вопрос. Недавно было собрание Британской ассоциации и многие другие собрания химиков и натуралистов, и везде поднимается вопрос, сюда относящийся.

(«Лекции теоретической химии, читанные на Высших женских курсах», литограф. изд., 1886/87)



О

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ИЗ ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(середина 1868—начало 1871 гг.)

1о

{ОБЩИЙ СПИСОК ЭЛЕМЕНТОВ («ПРОСТЫХ ТЕЛ») БЕЗ УКАЗАНИЯ АТОМНЫХ ВЕСОВ}

середина 1868 г. (выпуск 1-й)

Из 2 главы

Первые законы химии о вечности вещества, простых телах и химической энергии

[68] Жирным шрифтом напечатаны названия тех [69] простых тел, которые почти всюду распространены на поверхности земли, составляют главный материал видимых тел. Курсивом обозначены такие, которые в отдельном или соединенном виде встречаются в общежитии, хотя и не распространены всюду или встречаются малыми количествами. Простым шрифтом означены редкие, но хорошо исследованные простые тела, а мелким (нонпарелью) — редкие и мало исследованные.

ПРОСТЫЕ ТЕЛА

Химический знак простого тела	Названия простых тел, их синонимы и латинские имена для некоторых	Вид в свободном или отдельном сост. при обыкнов. температуре и давлении	Главнейшие места распространения в природе
Ag	*Серебро*, Argentum	Белый металл, всем известный	В жилах гор в свободном виде и в соединении с серой, со свинцом и серой, с медью и серой и др.

Al	**Алюминий,** или глиний, Aluminium	Белый легкий металл	В большом количестве входит в состав земной коры; в соединении с кислородом (глинозем) в глине, содержащей, кроме глинозема, кремнезем и воду
As	*Мышьяк,* арсеник, Arsenicum	Серый металл	В соединении с серою, железом, кобальтом, преимущественно в жилах гор. Соединение его с кислородом (белый мышьяк) составляет известное ядовитое вещество
Au	*Золото,* Aurum	Желтый металл	В свободном виде в жилах и рыхлых породах, называемых россыпями
B	*Бор*	Твердое тело, неметаллическое, подобно C	В воде некоторых озер в виде буры (соед. с кислородом и натрием); в каменной соли в виде сложного тела борацита, из трещин около вулканов с парами воды, в соединении с кислородом
Ba	*Барий*	Металл, почти белый, легкий	В виде породы, преимущественно тяжелого шпата, содержащего, кроме того, кислород и серу, в жилах гор
Be	Берилий или глиций	Белый легкий металл	Редкий, соединенный с кислородом, кремнеи глиноземом в минерале берилле [70]
Bi	*Висмут,* Bismutum	Красновато-серый металл	В жилах гор в свободном состоянии встречается довольно редко
Br	*Бром*	Темно-бурая прозрачная жидкость, летучая	В соединении с K и Na в морской воде, каменной соли и некоторых источниках, встречается в малых количествах
C	**Углерод,** Carboneum	Уголь, графит и алмаз; его видоизменения	В соединении с H, O и N в растениях и животных; в земле в виде каменных углей и в соединении с Ca и O в известняках, в атмосфере в соединении с O в виде углекислого газа
Ca	**Кальций,** Calcium	Легкий, желтоватый металл	В каменистых породах всегда в соединении с O, кремнеземом, C и O и др.; в золе растений; в костях. С кислородом образует известь
Ce	Церий, Cerium	Металл?	Редкий минерал церит содержит соед. кислорода с кремнием, лантаном и дидимом
Cd	Кадмий, Cadmium	Белый металл	Вместе с цинком, но в незначительном количестве
Cl	**Хлор,** Chlor	Газ, зеленовато-желтый	В морской и всякой соленой воде в соед. с Na в виде поваренной соли

Co	*Кобальт*, Cobaltum	Серый металл	Соединение его с кислородом, As и S в виде руд в жилах, редко
Cr	*Хром*, Chromum	Серый металл	Соединение его с кислородом и железом в горных породах, не часто
Cs	Цезий, Caesium	Серый металл	Вместе с K, Na, Li в соленых источниках, очень мало
Cu	*Медь*, Cuprum	Красный металл	В породах отдельно и в соединении с O, также с Fe и S. Местами в значительных количествах
Di	Дидим	Металл?	Вместе с церием, но еще меньше, чем церия
Er	Ербий	Металл?	Очень редко в соед. с кислородом в редких минералах, вместе с итрием
F	*Фтор*	Газ, бесцветный?	В соединении с Ca в виде плавикового шпата в жилах гор [71]
Fe	**Железо**, Ferrum	Серый металл	Всегда в соединениях с O, с S, с C и O и др. почти всюду, хотя немного, иногда же целыми массами
H	**Водород**, Hydrogenium	Бесцветный газ	Вода содержит $^1/_9$ его по весу; в виде воды и соединений в горных породах. Растения и животные содержат его в виде воды и в соединении с C, O и N
Hg	*Ртуть*, Hydrargyrum, mercurium	Жидкий белый металл	Не часто, но иногда в довольно значительных количествах в свободном виде и соединенный с S в горных породах
J	*Иод*	Серое полуметаллическое тело	В соединении с K и Na в морской воде и золе водорослей
In	Индий	Серый металл	Редко в соединении с S вместе с цинковыми рудами
Ir	Иридий	Белый тяжелый металл	Вместе с палладием и др. сопутствует платину
K	**Калий** или потассий	Серый легкий металл	Всегда в соединении с O и др. в каменистых породах, в золе растений, в поташе. Всюду, но обыкновенно немного
La	Литий	Металл?	Вместе с церием и дидимом, оч. мало
Li	Литий	Самый легкий металл	Всегда в соединениях с O и др. в некоторых минералах, мало, но часто

Mg	**Магний**	Серый легкий металл	Всегда в соединении с кислородом и другими веществами в морской воде, во многих каменистых породах и растениях
Mn	*Марганец*	Черный металл	Сопровождает Fe, Mg и Ca почти всюду, но в малом количестве. Иногда массами в соединении с кислородом как минерал
Mo	Молибден	Белый металл	Редко встречается в рудниках, в соединении с серою и со свинцом и кислородом
N	**Азот,** Nitrogenium	Бесцветный газ	Воздух содержит почти $^4/_5$ этого газа. Соединенный с C, H и O в растениях и животных
Na	**Натрий или** содий	Серый, легкий металл	В соединении с Cl в соли, в морской воде, с O и другими веществами, в камнях, всюду [72]
Nb	Ниобий	Металл?	Редкий металл, встречается с танталом в виде кислородного соединения
Ni	Никель	Серый металл	Вместе с кобальтом, O, As, S в горных породах, редко
O	**Кислород,** Oxygenium	Бесцветный газ	В воде $^8/_9$, в воздухе $^1/_5$, в земной коре с металлами и др. телами около $^1/_2$, в жив. и растениях, всюду и в знач. колич. в соединениях, свободный в воздухе
Os	Осмий	Черный металл	Сопутствует иридий и платину
P	**Фосфор,** Phosphorum	Неметаллическое вещество	В растениях и животных; в почве, иногда массами, но никогда не свободный, в соединении с O, Ca и др.
Pb	*Свинец,* Plumbum	Серый тяжелый металл	Иногда массами, обыкновенно в соед. с S в жилах гор
Pd	Палладий	Серый металл	Встречается вместе с платиной, иридием в металлическом виде
Pt	*Платина*	Тяжелый серый металл	Редко в породах и россыпях в свободном виде
Rb	Рубидий	Серый легкий металл	Вместе с Cs
Rh	Родий	Серый металл	Спутник платины
Ru	Рутений	Серый металл	Спутник платины
S	**Сера,** Sulphur	Желтое неметаллическое вещ.	В земле около вулканов свободная, в других местах соед. с металлами, O и др., также в растениях и животных
Sb	*Сурьма,* антимоний, Stibium	Серый металл	Не часто, обыкновенно в соединении с S в горных породах

Se	Селен	Полуметаллическое вещество	Сопровождает серу около вулканов и в др. случаях, мало
Si	**Кремний** или силиций, Silicium	Полуметаллическое темно-серое вещество, сходное с углеродом	В земле всюду, в камнях и пр. всегда в соединении с кислородом, образуя кремнезем, соединенный часто с другими веществами, а иногда кремнезем отдельный, например кварц, гор. хрусталь и др. [73]
Sn	*Олово*, Stannum	Белый металл	Не часто, в жилах, соединенное с кислородом
Sr	*Стронций*	Желтый металл	Подобно Ва в соединении с О и S, или О и С, особенно около вулканов в землистых вещ.
Ta	Тантал	Металл?	Сходен по нахождению с титаном, но еще реже
Te	Теллур	Металл, сходный с Se	Редко в рудах, свободный и соединенный
Ti	Титан	Черный металл	Иногда встречается в горных породах всегда в соединении с кислородом, иногда и вместе с другими окислами металлов, особ. железа
Th	Торий	Металл?	Редкий минерал торит, сходен с цирконом
Tl	Талий	Тяжелый белый мягкий металл	Находится в малом количестве в железном колчедане. Оч. редкий металл
Ur	Уран	Серый тяжелый металл?	Редкий металл. В природе в соединении с кислородом и др. в рудах
Va	Ванадий	Серый металл?	Редкий. Соединенный с кислородом и свинцом в некоторых рудниках. Сопровождает иногда железо
Wo	Вольфрам или волчец или тунгстен	Серый металл	Довольно редкий, соед. с кислородом и железом в рудах
Y	Итрий	Металл?	В весьма редких минералах и мало, соединенный с кислородом, кремнеземом и др. вместе с Er
Zn	*Цинк* или шпиаутер	Серый металл	Не часто, но иногда в значительных количествах, соединенный с S, также с О и др. в горных породах
Zr	Цирконий	Металл?	Редкий металл, в жилах в соединении с кислородом и кремнеземом, образует минерал циркон

(«Основы химии», изд. 1, ч. 1, СПб., 1869, стр. 69—73)

20

{ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ СХЕМА РАСПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО АТОМНОСТИ}

март 1869 г. (выпуск 2-й)

Из 19 главы

Хлористый натрий и хлористый водород

[684] В предыдущих главах мы познакомились с важнейшими взаимными отношениями и свойствами четырех элементов: водорода, кислорода, азота и углерода. Их называют иногда *органогенами*, потому что они входят в состав органических веществ, образуют взаимным соединением вещества, наиболее изменчивые и часто встречающиеся в природе. Выгодно с них начать изложение основных данных и выводов химии не только потому, что они и многие их соединения ближе всего знакомы каждому, не только оттого, что они и соединения их участвуют почти во всех хорошо изученных химических превращениях (припомним замену водорода, соединения с водою, окисления кислородом, восстановление углем и т. п.), но еще и потому, что взаимные их соединения могут служить типом для всех других химических соединений, то есть представляют такие атомные отношения, в каких и подобных которым соединяются и другие элементы между собою.

Водород HH Аммиак H^3N

Вода H^2O Болотный газ H^4C

Вот четыре простейших соединения этих элементов. В частице их входит на атом элемента один, два, три и четыре атома водорода. Не известны соединения атома кислорода с 3-мя или 4-мя атомами водорода; значит, в атоме кислорода нет некоторых свойств, находящихся в атомах углерода и азота.

Притом в статье об углеводородах было показано, что способность углерода образовать многие соединения с водородом и кислородом может быть поставлена в зависимость от способности его

образовать болотный газ, в [685] частице которого на C содержится H^4. Так и для других элементов: способность образовать с водородом (или сходственным с ним элементом) определенное соединение дает возможность судить о составе многих других соединений этого элемента. Так, если мы знаем, что элемент M соединяется с водородом, образуя HM и не образуя H^2M, H^3M, H^nM^m, то мы можем думать что этот элемент будет давать соединения M^2O, M^3N, MHO, MH^3C и т. п. Таков, например, хлор. Если мы узнаем, что другой элемент R, подобно кислороду, дает с водородом частицу H^2R, то можем ожидать, что он образует соединения, подобные перекиси водорода, подобные окислам металлов, углекислому газу, окиси углерода и др. Такова, например, сера. Значит, элементы можно различить по подобию их с H, O, N, C и сообразно этому сходству предугадать если не свойства (напр., кислотность и щелочность), то по крайней мере состав хотя некоторых из их соединений.

Однако нельзя резко различить элементы по их сходству с H, O, N и C или, как говорят, по их атомности, потому что в природе элементов больше разнообразия, чем в четырех описанных нами. Многие элементы дают соединения, сходные, например, и с соединениями кислорода и с соединениями азота и углерода. Такова, например, сера. Она образует не только вышеупомянутые соединения, показывающие сходство с кислородом, но также и соединение SO^2, сходное с CO^2 не только по составу, но и по характеру. Притом и рассмотренные нами соединения разных элементов представляют многие взаимные и разнородные сходства. Так, C с O дает CO и CO^2, как N образует NO и NO^2, мы знаем уже C^2H^2 (ацетилен), C^2N^2 (синерод) и т. п. Можно, пожалуй, сравнивать озон O^3 или OO^2 с CO^2, NO^2, SO^2, ClO^2, BaO^2 и т. п. Но, конечно, сравнения, подобные этим, будут совершенно произвольными, если ни в остальных соединениях, ни в общем характере сравниваемые элементы не будут представлять ничего общего. Поэтому сравнивать каждый элемент с одним из рассмотренных нами не всегда возможно, а иногда и бесполезно. Изучение химических соединений должно состоять не в одном указании их количественного, даже частичного состава, оно требует опре-

деления химического их характера, то есть указания на те реакции, к каким они способны. Так, хлор, сходный в количественном отношении с водородом, потому что входит в разные частицы в таком же пайном количестве, как и водород, даже способный прямо заменять водород, по характеру своих реакций сходен [686] более всего не с водородом, а с кислородом, потому что, подобно последнему, прямо соединяется и с металлами, и с металлоидами. Таким образом, строго говоря, каждый элемент обладает самостоятельными свойствами, но у некоторых из них есть несколько общих признаков с теми, которые уже рассмотрены нами. Поэтому, не придавая делению тел по атомности абсолютного значения, мы будем пользоваться им (за недостатком другого, лучшего начала) как началом для расположения остальных элементов в ряд, а потому опишем сперва элементы, наиболее сходные с водородом, потом с кислородом, азотом и углеродом.

Водород образует частицу H^2; следовательно такие одноатомные элементы R и M, как водород H, образуют соединения HR, HM и RM. Самый лучший пример тому представляет хлористый натрий NaCl, или поваренная соль, потому что хлор и натрий в своих соединениях ближе всего напоминают водород по частичному составу и даже во многих отношениях и по химическому характеру.

Соединения	водорода	HH	HHO		HCH^3	HCN
»	хлора	Cl^2, HCl	Cl^2O,	HClO	$ClCH^3$	ClCN
»	натрия	Na^2?, NaCl	Na^2O,	NaHO	$NaCH^3$	NaCN

При этом H^2O — окисел безразличный, HClO — кислота, а HNaO — щелочь, тем не менее в общем характере соединений H, Na и Cl есть много сходного.

Для начала знакомства с подобными одноатомными элементами и их соединениями избираем поваренную соль как вещество общеизвестное и служащее в практике источником для получения хлора и натрия и их соединений, а в науке прототипом солей, как особого класса химических соединений. Описание хлора и натрия, а также и элементов, сходных с ними, введет нас в новые области химии,

потому что из остальных элементов многие образуют соединения, ближе всего сходные с теми, с какими мы познакомимся в последующих главах. Так, натрий есть представитель химического характера (или функции, отправления, как говорится иногда) металлов, составляющих большинство простых тел. С него мы и начнем следующий том этого сочинения, посвящаемый преимущественно знакомству с химическими свойствами металлов и их соединений.

(«Основы химии», изд. 1, ч. 1, СПб., 1868, стр. 684—686)

30

{СООБЩЕНИЕ ОБ ОТКРЫТИИ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ}

март 1869 г. (часть 2-я)

Из предисловия

[II] Прямые применения знаний к сознательному обладанию природою составляют силу и залог дальнейшего развития наук. Оттого-то нашли место в моем сочинении практические применения химических знаний к общежитию, заводскому делу, сельскому хозяйству, к объяснению явлений жизни организмов и самой земли и т. п. Везде, где было возможно, я старался связать теоретический интерес с чисто практическим.

Этими объяснениями определяется уже многое в общем плане и в частностях предлагаемого труда. Сверх того, я стремился приурочить каждое обобщение к ряду частных фактов, чтобы тем придать оживление выводам и лишить последние голословного значения, какое приобретают законы наук, когда они излагаются догматически.

Ограниченное значение, какое, по моему мнению, имеют некоторые из существующих химических гипотез (например, гипотеза об атомности элементов, глава 16, а также стр. 684, 734 и др.), не позволяет мне поставить их, как того желают ныне многие, на первом плане всего изложения и подчинить временному их интересу тот

общий строй направления химии, какой мне было желательно передать.

Ввиду этого и те обобщения и гипотезы, которые отчасти [III] или вполне принадлежат лично мне *, я старался поставить на соответственных местах, не стремясь придать им вид законченности, а выставляя их только как попытки, стоящие в связи с общим направлением, какое, по моему мнению, имеет в настоящее время наша наука. В этом направлении недостает нам пока еще одного общего, связующего начала: знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений; те и другие представляются ныне разделенными; их связь, ясная в некоторых частных случаях, и должна, мне кажется, составить ту нить, руководство которой выведет химиков из лабиринта современного, уже значительного, но еще довольно одностороннего запаса данных.

Система распределения элементов по группам и взаимная их связь по величине атомных весов, принятых мною в этом сочинении, выражены в таблице, помещенной на обороте этого листка. Основные данные, служившие для составления этой системы, сообщены мною в мартовском заседании Русского Химического Общества, учрежденного при С.-Петербургском Университете, и развиты во второй части моего сочинения.

Д. Менделеев

С.-Петербург, 1869 г., март

(*«Основы химии», ч. 1, изд. 1, СПб., 1869, стр. II—III*)

---

* Например, о химической энергии (в части I, глава 2, и части II), о неразрывной связи определенных химических соединений с такими неопределенными, как растворы, изоморфные смеси и т. п. (I—4 и II), об обратных реакциях (I и II), гипотеза о пределе химических соединений (I—16 и II), гипотеза о причине закона четности паев (I—16), обобщения, относящиеся до образования нитрилов (I—28), до теплоемкости и других физических свойств (II), гипотеза о строении кремнеземистых соединений (II), система элементов (II) и т. п.

40

{О РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ УРАНА}

март 1870 г. (выпуск 3-й)

Из 5 главы

Цинк и кадмий (Индий, цериты и гадолиниты)

...[189] Группу металлов, сходных, по всей вероятности, с магнием, составляют весьма редкие *церитовые* металлы, входящие в состав не многих только и то довольно редких минералов.

Металлы, о которых мы хотим теперь сказать, носят в отдельности название церитовых металлов, куда принадлежат: *церий*, *лантан* и *дидимий*, и *гадолинитов*, куда относятся: *иттрий*, *эрбий* и *тербий*. К этой же группе металлов, по-видимому, относится и торий, встречающийся, впрочем, не вместе с предыдущими металлами, тогда как названные шесть металлов обыкновенно друг друга сопровождают. Торий более сходен с цирконием и потому будет описан далее.

Но ни один из них до сих пор не исследован с надлежащею полнотою, так что существует много сомнительного относительно их свойств и даже иногда настает сомнение и в существовании некоторых из этих металлов, как самостоятельных химических элементов, потому что свойства многих из соединений этих элементов столь сходственны между собою, что без полного тщательного изучения нельзя быть уверенным в отсутствии тождества между ними. Таков, например, между ними тербий. Их находят в виде солей фосфорной кислоты и фтористых металлов и в виде кремнеземистых соединений во многих редких минералах, а именно: в церите, монаците, чевкините, гадолините, аланите, эшините и др. Первоначальная обработка этих минералов не представляет чего-либо характерного и будет понятна из знакомства с составом соответственных соединений и с теми приемами, какими сходственные с ними соединения подвергаются переработке на окислы. Так, например, значительное число

этих металлов получается в настоящее время из минерала *гадолинита*, находящегося в Швеции, и разлагаемого в мелком порошке крепкою серною кислотою, причем кремнезем [190] остается нерастворимым, а металлические окиси, бывшие с ним в соединении, переходят в состоянии сернокислых солей в раствор. К смеси раствора таких солей прибавляют щавелевой кислоты, причем цериты и гадолиниты осаждаются, а большая часть подмесей остается в растворе. Прокаливая образующийся осадок щавелевых солей, получают их окиси, которые уже и подвергают дальнейшему разделению в виде солей. Основное свойство обеих групп этих металлов состоит в том, что они дают сернокислые соли, способные с сернокалиевой солью давать двойные соединения. Это свойство замечается во всех металлах магнезиальной группы, и потому их по справедливости должно отнести к разряду этих металлов. Но до сих пор изоморфизм с магнием для них недостаточно точно доказан. Различие же двух вышеназванных групп этих металлов (церитов и гадолинитов) состоит в свойстве получающихся таким образом двойных солей. Церитовые двойные соли не растворимы в избытке раствора сернокалиевой соли, тогда как гадолинитовые соли растворяются. Впрочем в этом отношении существует разноречие, весьма ясное из того, что в понятии о растворимости, конечно, заключается представление только об относительной степени растворимости. По указаниям одних (Де-Лафонтена), соль тербия трудно растворима в растворе сернокалиевой соли, так что находится вместе с церитами в нерастворимой части. По показаниям же других (как Бунзена и Бара), она растворяется вместе с иттрием. Вследствие этого разноречия даже отрицают существование тербия, как третьего металла из ряда гадолинитов. Вообще говоря, цериты более изучены, чем гадолиниты, тем более, что цериты встречаются и в большем количестве и гораздо чаще и раньше открыты, а именно: в 1803 году Берцелиус открыл церий, а в 1839 году Мозандер открыл лантан и дидимий. Поэтому мы остановимся подробнее над металлами этой группы, а относительно гадолинитов упомянем только о свойствах одного *иттрия*, как более исследованного из этих металлов, заметив, что окись иттрия белого цвета, а окись

тербия (считаемая Бунзеном за окись эрбия) розового цвета, окись же эрбия желтого цвета. Характер соединений иттрия и отличие его от некоторых металлов, с ним сходных, определяется следующими важнейшими реакциями. В солях иттрия щелочи дают белый осадок водной окиси, не растворимый в избытке щелочей, чем отличаются и другие гадолиниты от соединений алюминия, цинка и других. Но в этом отношении цериты сходны с гадолинитами. С Na^2CO^3 и со всеми растворимыми углекислыми солями иттрий дает осадок углесоли, сходно с другими гадолинитами и церитами. Щавелевая кислота осаждает иттрий из его солей в виде щавелево-иттриевой соли, но из смеси с эрбием и тербием осаждается сперва щавелево-эрбиевая, а потом щавелевотербиевая и только под конец щавелевоиттриевая соль. Этим гадолиниты отличаются от глициевых соединений, а также от соединений циркония и многих других металлов. От глициевых соединений их можно отличить еще тем, что безводный хлористый глиций летуч, а хлористый иттрий не летуч. Должно заметить, что [191] раствор нашатыря способен растворить свежеосажденную водную окись иттрия, что свойственно и многим другим водным окисям магнезиальной группы. Вообще говоря, иттрий осаждается из растворов позднее эрбия и тербия, что и служит вместе с цветом для характеристики этого гадолинита. Так, например, посредством аммиака сперва получается цветной осадок, эрбий и тербий заключающий, а потом бесцветный осадок водной окиси иттрия. Пай иттрия до сих пор весьма сомнителен, что, например, видно из того, что Де-Лафонтен дает пай 74,5, а Бунзен 71,7; Мозандер же дает 64,3. О величине пая эрбия и тербия, конечно, не может быть и речи, если существует даже сомнение в действительном нахождении одного из них. По показаниям Бунзена, пай эрбия, считаемого Де-Лафонтеном за тербий, равен 112,6. Разделение иттрия от эрбия (по Бунзену и Бару) может быть основано на том, что азотнокислые соли обоих при накаливании сперва дают основные соли*, а также соль эрбия трудно растворима,

* Состав этой соли H^3YNO^5 или $YN^2O^6YH^2O^22H^2O$, считая, что средняя соль содержит, как соль магния, YN^2O^6.

тогда как соль иттрия легко растворяется; соли эрбия, как соли дидимия, дают спектр поглощения, тогда как соли иттрия его не имеют.

Гораздо более исследованы во всех отношениях цериты, тем более, что существует и легкая возможность их отличия друг от друга. *Церий* характеризуется тем в своих соединениях, что его окись легко переходит в высшую степень соединения с кислородом, причем буреет и желтеет и в безводном состоянии, т. е. после прокаливания, не растворяется ни в слабом хлористом водороде, ни в других водных кислотах, а растворяется только в крепкой серной кислоте, образуя желто-красный раствор, в котором часть церия находится в состоянии высшей степени окисления, легко выделяющей свой кислород, подобно окиси марганца, с которым, по-видимому, церий по многим отношениям сходен. Водная окись церия в присутствии щелочей окисляется хлором, образуя вышеупомянутую степень соединения, тогда как лантан этого не производит и его окись не дает такой высшей степени соединения и потому при упомянутой обработке хлором лантан остается в растворе, церий же выделяется из раствора. Прокаленная окись *лантана*, не растворимая в воде, растворяется весьма легко в слабой, чистой азотной кислоте. Зависит это от того, что лантан не дает такой высшей степени соединения, какую дает церий, подобно тому, например, как магний не дает высшей степени соединения, тогда как марганец такую высшую степень соединения образует. *Дидимий*, судя по некоторым сведениям, также дает высшую степень соединения, но, должно быть, очень непрочную. Его гидрат розового цвета, отличается очень легко от бесцветного гидрата лантана, и таково же отличие лантановых солей от дидимовых; соли дидимия розового цвета. Отличить лантан от дидимия очень легко на основании не только этого свойства, но и того, что растворы солей дидимия обладают замечательным свойством поглощать некоторые лучи света, вследствие чего дают особый спектр (часть 2-я, стр. 82), чего не производят соли лантана, так что этим весьма чувствительным способом можно пользоваться при разделении каким-либо способом соединений лантана от дидимия. Чтобы узнать присутствие солей дидимия, достаточно иметь хотя слабый раствор этих солей и

в обыкновенной склянке или в пробирной трубке поставить такой раствор пред щелью объективной трубки спектрального снаряда, дающего какой-либо непрерывный спектр, например, от горящей свечи. Тогда лучи света, проходя через раствор дидимия, дают спектр поглощения, а потому в непрерывном спектре оказываются черные линии, до того вовсе в нем не существовавшие. Из этих черных линий особенно замечательны своею резкостью две: одна, находящаяся недалеко от места желтой линии натрия, а именно по направлению к оранжевой части спектра, а другая помещается в зеленой части спектра. Разделение лантана от дидимия основывается, между прочим, на свойстве раствора сернолантановой соли, насыщенного при 7°, выделять значительное количество этой соли при нагревании до 40°, что свойственно дидимию только в малой мере, и потому, имея смесь сернокислых солей обоих металлов, ее можно разделить, повторяя вышеуказанное разделение несколько раз. Церий можно также, по некоторым показаниям. отделить от лантана и дидимия в виде хромовых солей, смешивая окиси церитов с хромовой кислотой и накаливая такую смесь около 115°. При обработке водой церий остается в нерастворимом состоянии, лантан же и дидимий переходят в раствор. Из церитов наиболее исследован сам церий. О лантане можно заметить, что его соли бесцветны, но впрочем весьма сходны по реакции с солями церия*. Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Вёлер получил при действии натрия *металлический церий*. Этот последний имеет вид серого металла, с оттенком промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец; удельный

* Весьма было бы интересно подтвердить справедливость того показания, что углебаритовая соль на холоду вполне осаждает соль лантана, что укажет, может быть, на необходимость изменить формулу, ныне придаваемую солям этого металла, потому что углебаритовая соль осаждает на холоду только окиси, имеющие состав R^2O^3, тогда как лантану, церию и дидимию приписывают в их окисях состав RO, а соли подобных окислов, сколько это до сих пор известно, на холоду не осаждаются углебаритовой солью. Притом замечательно для лантана то свойство, что его водная окись, сболтанная с малым количеством иода, дает сильное окрашивание, подобное окрашиванию, производимому крахмалом. И это показание требует еще подтверждения.

вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения и то весьма слабо; но из кислот весьма легко выделяет водород; крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Окись церия, как сказано уже выше, способна окисляться, особенно в водном состоянии или при прокаливании. Образующаяся при этом окись имеет состав $CeOCe^2O^3 = Ce^3O^4$. Такой состав, как мы увидим далее, представляют окислы очень многих других металлов магнезиальной группы; но для последних известна и в отдельности окись состава R^2O^3, для церия же все попытки получить эту окись остались безуспешны. Подобно соответственным соеди[193]нениям марганца, соединения и все растворы, заключающие вышеназванную высшую степень окисления церия, способны с соляной кислотой выделять хлор и давать соединения, заключающие соль окиси церия CeO. Поэтому соединения бурой окиси церия легко перевести в нормальное соединение окиси церия. Должно заметить, что все растворы, заключающие бурую окись, действуют сильно окислительным образом: переводят, например, соль закиси марганца в перекись ее, хромовую окись в хромовую кислоту, из иодистого калия вытесняют иод, из сернистого водорода выделяют серу и т. д., чем доказывается большое непостоянство этой высшей степени окисления, которая от этого, вероятно, и не получена в отдельном состоянии; соединение же ее с окисью в виде бурой окиси очень постоянно и в отдельном состоянии. Из раствора солей церия, напр. $CeCl^2$, аммиак выделяет белый осадок гидрата окиси церия CeH^2O^2, желтеющий на воздухе. Этот осадок в избытке щелочи не растворим, также как и осадок, производимый в солях церия углещелочными солями. Впрочем избыток углещелочных солей растворяет осадок углецериевой соли. Заметим для характеристики церия, что фтористый церий не растворим в воде, а хлористый церий не летуч, что показывает опять сходство этого металла со щелочноземельными металлами.

Церий, лантан и дидимий, несомненно, чрезвычайно *сходны между собою* и даже находятся в природе во взаимном смешении. При этом

они представляют *близкие атомные веса*, а именно, сколько то известно, вероятно не совсем точно, пай церия равен 92, пай лантана 90 (по другим 94), пай дидимия равен 95. Несомненно, что паи их близки между собою, и мы увидим впоследствии еще несколько других примеров этого же рода. Таковы никкель и кобальт и их паи чрезвычайно близки; родий, рутений и палладий, с одной стороны, иридий, осмий и платина, с другой стороны, представляют также элементы, значительно сходные между собою и имеющие очень близкие атомные веса. Железо и марганец по свойствам близки друг к другу, и паи их также весьма близки. Из этого можно заключить, что в ряду элементов есть два класса, сходственных между собою; в одном классе элементов сходственные вещества представляют постепенное увеличение в атомном весе, сообразно с постепенным изменением в характере и в свойствах соединений. Пример этому мы знаем уже в галоидах, щелочных металлах, в металлах щелочных земель и будем видеть еще над многими другими простыми телами. Другой разряд сходственных элементов характеризуется тем, что при том большом сходстве, какое здесь существует, нет различия или, правильнее сказать, нет значительного различия в величине атомного веса сходственных элементов. Причина различия в первом разряде сходственных элементов весьма понятна из значительной разности в весе атомов сходных элементов, но для металлов второго разряда причина замечаемого различия не лежит уже в величине и в весе атома, а, конечно, в других внутренних различиях материи, входящей в состав атомов таких сходственных элементов, подобно тому различию, какое замечается между изомер|194|ными сложными телами. Между последними известна изомерия нескольких родов: один вид такой изомерии, называемый полимерностью, весьма легко понимается, потому что вес частицы полимерных тел не одинаков. Мы видели пример этому в углеродистых водородах, гомологических этилену, но есть другой род изомерии, называемый метамерностию. Метамерные тела имеют один и тот же вес частицы, но между тем в них распределение частей или атомов внутри частицы, несомненно, неодинаково, потому что их реакции различны и они распадаются при одинаковом влиянии

на различные продукты. Пример этого мы видели в хлористом этилене и хлористом этилидене (ч. I, стр. 566) и в других изомерных соединениях, представляющих различное строение (ч. I, стр. 569). Число подобных примеров в органической химии весьма велико. В сходных по характеру элементах, представляющих близкие атомные веса, мы видим нечто подобное тому, что замечаем в этих метамерных соединениях. Между ними есть метамеры, очень близкие по своим свойствам [напр., CH^3CHCl^2 и CH^2ClCH^2Cl, также уксуснометиловый эфир $CH^3COO(CH^3)$ и муравьинометиловый эфир $HCOO(CH^2CH^3)$], но есть немало и таких, свойства которых значительно различаются [напр., уксусная кислота $CH^3COO(H)$ и муравьинометиловый эфир $HCOO(CH^3)$]. Так и между элементами, имеющими близкие атомные веса. Натрий (23), магний (24), алюминий (27), кремний (28), фосфор (31), сера (32) и др. представляют близкие атомные веса и при этом ясное различие в химическом характере, тогда как церий, лантан и дидимий, так же как железо, марганец, никкель и кобальт имеют столь же близкие атомные веса и между тем представляют много сходного в своем характере.

Из 8 главы

Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром и уран

[381] В группу железа обыкновенно включают *уран* U=120, потому что этот довольно редкий в природе металл образует закись UO и окись U^2O^3, как элементы железной группы; притом оба окисла дают соответственные соли с кислотами, а закись окислением легко переходит в окись. Сверх того, металлический уран имеет плотность 18,4, а вес атома 120, а потому объем его атома равен 6.5, и, таким образом, объем его атома близок... к тому, какой имеют металлы железной группы (около 7). Его окислы и соли окрашены, как у всех других элементов железного ряда. Но при этом сходстве с элементами железной группы уран представляет и немало отличительных признаков, заставляющих с осторожностью допускать сближение его с железом. Так, напр., уран образует весьма постоянную окись, но не дает соответственного ей хлорного урана U^2Cl^6, а в тех обстоятельствах (при нака-

ливании окиси урана в смеси с углем в струе сухого хлора), в которых можно было бы ожидать образования соединения, он дает хлористый уран UCl^2. . ., характеризующийся летучестью, не свойственною в такой мере ни [382] одному хлористому металлу RCl^2 этой группы, хотя и сходный, относительно способности окисляться и по реакциям, с хлористым хромом. Эта летучесть UCl^2 тем замечательнее, что пай и плотность урана высоки и выше, чем у аналогов железа. Сверх того, при действии водорода хлористый уран UCl^2 лишается части содержащегося в нем хлора, образуя низшую степень соединения, что опять не свойственно ни одному из описанных хлористых металлов. Притом он теряет не половину хлора, как двухлористая медь, а меньше половины. Окись урана U^2O^3 гораздо легче, чем окиси железа и его аналогов, соединяется с основаниями, образуя при этом род солей; так, в солях окиси урана едкие щелочи производят осадок не гидрата окиси, а ураношелочной соли. Напр., едкое кали дает осадок $K^2U^4O^7$, не растворимый в воде и употребляющийся, как и соответственные ему соединения, как желтая краска и в особенности как подмесь к стеклу, окрашивающемуся от окиси урана в весьма характерный зелено-желтый цвет. . . Если присовокупить к этому, что металлический уран * обладает чрезвычайно большим удельным весом, не свойственным металлам железной группы, но только таким не многим металлам, как золото и платина, и, сверх того, заметить, что окись урана не дает нормальных средних солей U^2X^6, какие образуют окиси других металлов железной группы, а только соответствующие основным их солям $U^2O^2X^2$, то причисление урана к железной группе становится во многих отношениях сомнительным. Если сохранить для урановых соединений те формулы, которые им придал Пелиго, то уран скорее представляет и по физическим признакам и по кислотному характеру своей окиси более значитель-

* Металлический уран приготовлен Пелиго, исследовавшим и многие другие соединения урана. Для этого хлористый уран UCl^2 смешивается с NaCl и KCl и металлическим Na, накаливается в тигле; получается порошок, который в сильном жару сплавляется в сплошной металл. Уран разлагает кислоты, выделяя водород.

ное сходство с такими тяжелыми металлами, как металлы, сходные с платиною, а, может быть, в определении величины его атома существует и неверность. Может быть, вес атома урана должно увеличить в два раза потому уже, между прочим, что столь тяжелые (плотность 18,4) металлы, как уран, встречаются только между имеющими большой атомный вес. Примером служит платина, осмий и иридий. Их атомный вес около 197, их плотность около 22. С ними сходны палладий, родий и рутений, их плотность около 11, а вес атома около 105.

[383] Уменьшилась плотность, убавился и вес атома. Уран стоит, по-видимому, в таком же отношении к элементам железного ряда, как Pt и Pl; его пай (120) и его плотность в два с лишком раза более, чем железа и его аналогов. Но если пай урана близок в то же время к паю палладия, родия и рутения, то плотность в два раза почти более. Свинец (плотность 11,3), ртуть (13,6), золото (19,3) и некоторые другие, имеющие значительную плотность, имеют в то же время и большой вес атома, а именно около 200. Если вес атома урана увеличить в два раза и положить U=240, то окись урана UO^3 окажется аналогом SO^3, CrO^3, а закись UO^2 аналогом SO^2, TeO^2, SnO^2, тогда станет понятным: 1) отсутствие UCl^6, как нет $CrCl^6$, $TeCl^6$ и т. п., 2) летучесть UCl^4, сходственная с летучестью $SnCl^4$ и т. п., 3) способность давать низшую степень соединения с хлором, п. ч. и $TeCl^4$ также теряет часть хлора, 4) неспособность окиси урана давать квасцы, какие образуют аналогические окиси, 5) слабые кислотные свойства окиси урана UO^3, подобно CrO^3, TeO^3, 6) основные свойства того же окисла. Последнее замечается при переходе от SO^2 (S=32) к SeO^2 (Se=79) и к TeO^2 (Te=128). При малом атомном весе в SO^2 нет и следов основных свойств, при значительном весе теллура в его окисле TeO^2 уже обозначена слабая способность соединяться с кислотами и свойства слабой кислоты. В окисле урана UO^2 эти особенности должны быть еще более развиты, так как при высказанном предположении его атомный вес весьма велик (240). Но для того, чтобы такое предположение об атомном весе урана подтвердить или опровергнуть, необходимо было бы: 1) определить плотность паров летучего хлористого урана, которая может быть UCl^2 (U=120)

или UCl^4 ($U=240$), 2) изучить низшую степень соединения урана, 3) определить теплоемкость самого металла и его соединений, 4) изучить формы кристаллических соединений закиси урана и т. п. Пока это неизвестно — нельзя утверждать аналогичность окиси урана с Fe^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3 и т. п. или с SO^3, CrO^3, FeO^3 и т. п. Отсутствие в уране способности к дальнейшему окислению и известная теплоемкость закиси урана скорее говорят в пользу последнего предположения. Реньо определил теплоемкость закиси урана$=0,062$. Придавая ей формулу UO, то есть считая уран аналогом железа и закись урана аналогическою его закиси, получим теплоемкость частицы$=136 \cdot 0,062=8,4$; частичная же теплоемкость $MgO=9,8$, $ZnO=10,1$, $HgO=11,2$, $PbO=11,4$. По величине пая U стоит между Zn и Hg, а потому можно бы ждать (гл. 3) для нее теплоемкость частицы около 10,5, следовательно мало вероятия, чтобы формула закиси урана была UO. Если урану придать атомный вес $U=240$, то состав закиси будет UO^2, а частичпая теплоемкость 16,9. Зная, что частичная теплоемкость $MnO^2=13,8$, $SnO^2=14,0$, $PbCl^2=18,5$, $PbJ^2=19,7$, и замечая, что вес частицы $UO^2=272$ больше, чем $SnO^2=$ $=150$, и меньше, чем $PbCl^2=278$, видим, что по величине теплоемкости закись урана скорее подходит к числу соединений с 3-мя, чем с 2-мя атомами, а потому формула UO^2 и атомный вес $U=240$ приобретают большую вероятность. Однако [384] мы удерживаем общепринятый атомный вес урана ($U=120$), потому что выставленные здесь причины недостаточно сильны для окончательного принятия удвоенного атомного веса урана. . .

. . . [385] Растворы солей окиси урана дают желтые осадки со щелочами, но эти осадки содержат не гидрат окиси, а соединения ее с основаниями, напр. $2U^2O^2(NO^3)^2+6KHO=4KNO^3+3H^2O+K^2U^4O^7$. Также составлены другие **урановощелочные соединения**, напр. $(NH^4)^2U^4O^7$ (в торговле называют окисью урана), MgU^4O^7, BaU^4O^7 *.

(«Основы химии», изд. 1, ч. 2, СПб., 1871, стр. 189—194, 381—385).

* Если пай урана удвоить, то это будут аналоги двухромовых солей, а при обыкновенном пае они аналогичны по составу с бурою $Na^2B^4O^7$.

5о

{ХИМИЧЕСКОЕ МИРОСОЗЕРЦАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ}

февраль 1871 г. (выпуск 4-й)

Заключение

{Химическое миросозерцание}

[937] Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений. Так, при содействии ее облегчается обладание веществом в разных его видах, она дает новую возможность пользоваться силами природы, указывает способы получения и свойства множества веществ и т. п. В этом смысле химия не отличается от простого описания виденного и узнанного, даже мало отличается и от ремесла, дела заводчика и мастера; [938] роль ее при этом служебная, она есть средство для достижения блага. К этому, уже почтенному призванию присоединяется, однако, другое; в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, не ограничиваемых временными и частными целями (хотя и приводящих к ним и нисколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего известным миросозерцанием на предмет ее исследований. Это миросозерцание составляется не только из одного знания главных данных науки, не только из совокупности общепринятых, более точных выводов, но и из ряда гипотез, объясняющих или выражающих еще не точно известные отношения и явления. В этом последнем отношении научное миросозерцание сильно меняется не только со временем, но и с лицами и все усилия научных деятелей направляются именно к тому, чтобы миросозерцание свое или той школы, к которой они принадлежат, перевести в ряд неоспоримых начал науки. Это стремление составляет ближайшую причину (стимул) лучших работ деятелей науки. Эпохи и школы науки характеризуются миросозерцанием, руководящим работами, а в том разноре-

чии, которое в этом отношении существует между разными деятелями, должно видеть единственный прочный залог дальнейших успехов. История наук показывает, что этим путем наука двигалась, узнавались некоторые истины, принимаемые всеми, а вместе с тем достигались попутно и чисто практические цели. Одно собрание фактов, даже и очень обширное, одно накопление их, даже и бескорыстное, даже и знание общепринятых начал не дадут еще метода обладания наукою, и они не дают еще ни ручательства за дальнейшие успехи, ни даже права на имя науки в высшем смысле этого слова. Здание науки требует не только материала, но и плана, и оно воздвигается трудом, необходимым как для заготовки материала, так и для кладки его и для выработки самого плана. Научное миросозерцание и составляет план—тип научного здания. Притом пока нет плана — нет и возможности узнать многое и из того, что уже было кому-либо известно, что уже сложено. Многие факты химии, не нанесенные на ее план, часто открывались не раз, а два, три и более раза. В лабиринте известных фактов легко потеряться без плана, и самый план уже известного иногда стóит такого труда изучения, доли какого не стóит изучение многих отдельных фактов. Без материала план есть или воздушный замок, или только возможность материал без плана есть или груда, сложенная, может быть, так далеко от места стройки, что [939] ее перевозить не будет стоить труда, или опять только одна возможность; вся суть в совокупности материала с планом и выполнением. В научной деятельности очень часто рабочий и архитектор совпадают, но нередко есть и здесь, как в жизни, разница между ними, иногда план предупреждает, иногда следует за постройкою, за изготовлением и скоплением сырого материала. В сооруженных же частях научного здания одинаково привольно жить не только тем, кто составлял план, готовил материал или вел кладку, но и всякому, кто захочет ознакомиться с планом, чтобы не попасть в недостроенные части, в подвалы и чердаки, где свален ненужный хлам.

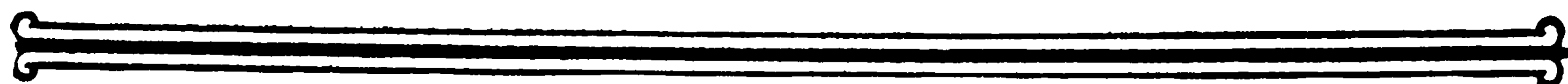
Наука слагается, таким образом, не только из установившихся законов, отвлечений и обобщений, позволяющих не потеряться

	Группа I. R^2O	Группа II. R^2O^2 или RO	Группа III. R^2O^3	Группа IV. R^2O^4 или RO^2; RH^4
	H=1 $H^2O, HH, HCl, H^3N, H^4C, ROH$		—	
Типичес. Рядъ	Li=7 $LiCl, LiOH, Li^2O, LiX, Li^2CO^3$	Be=9,4 $BeCl^2, BeO, Be^2Al^2Si^6O^{18}$	B=11 $BCl^3, B^2O^3, BN, B^4Na^2O^7, BF^3$	C=12 $CH^4, C^nH^{2n+2}, CO, CO^2, CO^3M^2$
Рядъ 1.	Na=23 $NaCl, NaHO, Na^2O, Na^2SO^4, Na^2CO^3$	Mg=24 $MgCl^2, MgO, MgCO^3, MgSO^4, MgNH^4PO^4$	Al=27,3 $Al^2Cl^6, Al^2O^3, KAlS^2O^8 12H^2O$	Si=28 $SiH^4, SiCl^4, SiH^2F^6, KAlSi^3O^8, SiO^2$
Рядъ 2.	K=39 $KCl, KOH, K^2O, KNO^3, K^2PtCl^6, K^2SiF^6$	Ca=40 $CaSO^4, CaOnSiO^2, CaCl^2, CaO, CaCO^3$	— ?44=Eb?	Ti=48(50?) $TiCl^4, TiO^2, Ti^2O^3, FeTiO^3, TiOSO^4$
Рядъ 3.	Cu=63 CuX, CuX^2	Zn=65 $ZnCl^2, ZnO, ZnCO^3, ZnSO^4, ZnEt^2$	— ?68=El?	— ?72=Es? ?Il, EsO^2?
Рядъ 4.	Rb=85 $RbCl, RbOH, Rb^2PtCl^6$	Sr=87 $SrCl^2, SrO, SrH^2O^2, SrSO^4, SrCO^3$	?88=Yt(92) $?Yt^2O^3, YtX^3?$	Zr=90 $ZrCl^4, ZrO^2, ZrX^4$
Рядъ 5.	Ag=108 $AgX, AgCl$	Cd=112 $CdCl^2, CdO, CdS, CdSO^4$	In=113 $InCl^3, In^2O^3$	Sn=118 $SnCl^2, SnCl^4, SnO, SnX^4, SnNa^2O^3$
Рядъ 6.	Cs=133 $CsCl, CsOH, Cs^2PtCl^6$	Ba=137 $BaCl^2, BaH^2O^2, BaO, BaSO^4, BaSiF^6$	?138=La?=Di(144) $?La^2O^3, LaX^3$	Ce=140 $CeCl^3, Ce^2O^3, CeO^2, CeX^3, CeX^4, CeK^4X^8$
Рядъ 7.	— 153	— 158	— 160	— 162
Рядъ 8.	— 175	— 177	?178=Er?(?) $?Er^2O^3, ErX^3?$	?180=Di?=La(187) $?DiO^2, DiX^4?$
Рядъ 9.	Au=197 AuX, AuX^3	Hg=200 $HgCl, HgCl^2, Hg^2O, HgO, HgX^2nHgO$	Tl=204 $TlCl, Tl^2O, Tl^2O^3, Tl^2SO^4, TlCl^3$	Pb=207 $PbCl^2, PbO, PbO^2, PbEt^4, PbSO^4, PbK^2O^3$
Рядъ 10.	— 220	— 225	— 227	Th=231 $ThCl^4, ThO^2, ThX^4, Th(SO^4)^2$

Періодъ 1-й. Періодъ 2-й. Періодъ 3-й. Періодъ 4-й. Періодъ 5-й

Фотокопия 29. «Естественная система элементов» с авторской правкой в части редкоземельных элементов и «эфира» (1871 г.)

в частностях, разобраться в материале, но также из гипотетических построений, допускающих проверку путем опыта и наблюдения и освещающих ряды необобщенных наблюдений. Знакомство с этою областью знания в изложении науки достигается двумя способами: одни предпочитают положить в основу всего изложения с самого начала те гипотезы, которые они считают вполне вероятными. Это и пригодно не только для краткости изложения, но и для его впечатлительной цельности, но зато такой способ изложения закрывает целые области явлений, не угадываемых принятою гипотезою, и, что всего важнее, при таком способе изложения не возбуждается или только редко возбуждается столь плодотворное, критическое отношение к предмету, и потому, если при этом поколеблется вера в основное начало, все здание, построенное на недоказанном, рушится; этим путем вырабатываются ученики, адепты, а не самостоятельные, свободные деятели. Этот способ передачи научного миросозерцания мне кажется малонадежным, полезным только в особых, частных случаях, а потому я держался другого приема, состоящего в изложении частностей на основании уже прочно установившихся понятий, таковы, напр., в химии понятия о частице, о замещениях, об атомных весах, об элементах и т. п.; развитие же тех понятий, которые определяют миросозерцание науки, при этом излагается по поводу тех или других частностей. Этим объясняется план моего изложения. Кончаю его с желанием, чтобы химическое миросозерцание, какое я старался передать читателям, побудило их к дальнейшему изучению науки и стало развиваться в них и посредством их, по мере более полного знакомства не только с тем немногим, что было изложено мною, но и с тем многим что им пред[940]стоит еще усвоить, чтобы сделаться обладателями нашей науки и участниками ее дальнейших успехов. А усвоить необходимо для этого не только практику, т. е. мастерство предмета, но еще и три важных отрасли химии: аналитическую, органическую и теоретическую химию. . .



Р

ФРАГМЕНТЫ ИЗ ВТОРОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(1873 г.)

1р

{О ФОРМАХ СОЕДИНЕНИЙ, О ПРЕВРАЩАЕМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ И О ЗАКОНЕ ЗАМЕЩЕНИЯ}

Из 1 главы

Натрий, или содий

[45] Мы увидим вскоре, что свойство элементов давать постоянные, соляные окислы известного состава R^2O^n находится в тесной зависимости от другого коренного их свойства, а именно — от величины их атомного веса, а потому знание состава постоянных окислов, образуемых элементом, составляет один из важнейших его признаков, по которому можно судить уже отчасти и о других его свойствах.⊙⊙

Из 6 главы

Медь и серебро

[238] В самом деле, понятие о тождестве материи, образующей все простые тела, — эта заветная мысль многих исследователей — тесно связана даже в истории с понятием о сохранении веса. Можно вообразить, что оба явления — сохранение веса и неразлагаемость простых тел — находятся в зависимости такого рода, что при переходе одного простого тела в другое меняется вес. Такое предположение не будет смелее предположения о превращении одного элемента в другой. Оба в действительности не воспроизведены, оба мыслимы, но оба не заслуживают в настоящее время рассмотрения, потому что довольно есть и других важных понятий, которые достойны разработки не только по своему интересу, но и потому, что допускают проверку соображений опытным путем. Закон Прута служил поводом для разработки сведений об атомных весах, но сам не удержался, и работы Стаса надо считать заключительным словом в истории закона Прута. Точное изучение величин и атомных весов элементов может иметь в настоящее время другой интерес, а именно: указание зависимости свойств

элементов от их атомного веса. Предмет этот мы рассмотрим с некоторою подробностию в следующих частях этого сочинения. Основная мысль, долженствующая, по нашему мнению *, лечь в основу изучения величин атомных весов, есть следующая: атомный вес есть коренное свойство атомов простых тел, и от него должны зависеть все остальные их свойства, ибо во всех случаях взаимодействия атомов их вес должен иметь влияние, а потому химические и физические свойства простых тел и их соединений должны быть в зависимости от атомных весов.⊙⊙

Из 7 главы

Железо

[243]. Мы видели в предшествующих главах ряды металлов, образующих основные окислы вида R^2O и RO, и между ними [244] познакомились с медью, дающею обе эти формы окисления. Сравнивая их между собою по количеству кислорода, соединенного с металлом, мы должны их изобразить формулами R^2O и R^2O^2. В окислах последнего вида, куда относятся аналоги магнезии, основной характер менее развит, чем в окислах первого вида, для чего достаточно сличить Li^2O с Mg^2O^2, K^2O с Ba^2O^2, Ag^2O с Cu^2O^2. Это показывает, что с увеличением количества кислорода основная способность окислов уменьшается, а потому даже и для металлов должно ждать при большем содержании кислорода усиления кислотной способности, т. е. образования кислот. Если ряд кислородных соединений, начавшийся R^2O и R^2O^2, мы станем продолжать, то должны получить окислы: R^2O^3, R^2O^4, R^2O^5, R^2O^6, R^2O^7. Последние члены этого ряда действительно обладают исключительно кислотным характером, первые — только основным, но в промежуточных оба характера соединены. Это коренное свойство окислов ясно выступает в примере соединений железа и элементов, сходных с ним, дающих несколько разных окислов. Все они способны давать окислы вида RO или R^2O^2, сходные с магнезиею и ей изоморфные, но, кроме того, дают и высшие формы окисления. Так, железо образует, кроме закиси FeO, еще слабое основание — окись Fe^2O^3 и еще кислотный окисел состава

* См. мою статью Liebig's Annalen. Supplem., VIII — 133, 1871.

FeO^3 или Fe^2O^6. По составу и свойствам закиси железо близко к магнезии и металлам, описанным уже нами, а по составу и свойствам высших своих форм окисления оно составляет переход к другим элементам, дающим высокие формы окисления. Оттого-то я и избрал железо — как переходный элемент, с одной стороны, между описанными нами выше металлами, дающими только основные окислы, а с другой — между элементами, способными давать и кислоты.

По своему громадному распространению в природе и искусствах оно заслуживает предпочтительного нашего внимания среди многих других элементов, способных образовать, так же как и железо, несколько форм окисления различного химического характера.

Из 8 главы

Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром

[361]. В таких сложных стадиях, какими являются соли в соединениях с кристаллизационною водою, аммиаком и между собою, металлы никогда не являются в соединении с каким-либо одним элементом, и в этих стадиях способность к двойным разложениям часто весьма слабо развита, а эту способность и надо считать главным выражением постоянства известной формы соединения, а потому только низшие стадии, в каких являются простейшие соединения элемента, составляют существенную его характеристику. Вот в этом-то отношении и надо различить восемь главнейших форм соединений или 8 стадий:

1) R^2O. В этой форме являются H^2O, K^2O, HKO, Ag^2O, Cu^2O и т. п. Им отвечают соли состава RX. Эта стадия преимущественно основная. В N^2O нет, а в Cl^2O очень слабы кислотные свойства.
2) R^2O^2 или RO, например BaO, FeO, CuO. И здесь кислоты еще редки, соли состава RX^2 или R^nX^{2n}. Соединения: H^2O^2, CO, NO и т. п. по составу относятся к этой же стадии, но с трудом подвергаются двойному разложению.
3) R^2O^3. Стадия преимущественно слабых основных окислов, близких к промежуточным: Fe^2O^3, Cr^2O^3. Соли состава R^2X^6 или RX^3. Редко кислотные свойства: N^2O^3.
4) R^2O^4 или RO^2. В этой форме основания редки: ZrO^2, ThO^2; известны уже истинные ангидриды кислот: CO^2, SO^2, а чаще — очень слабо деятель-

ные окислы, каковы перекиси: MnO^2, BaO^2, CrO^2 и т. п. Соли состава RX^4 или $RO(MO)^2$.

5) R^2O^5 уже почти исключительно кислотные окислы, между которыми нам знаком N^2O^5 и аналоги которого мы узнаем в последующем изложении. Основных свойств нет и в дальнейших окислах. Соли состава $RO^2(MO)$ или $RO(MO)^3$.

6) R^2O^6 или RO^3 — в CrO^3, FeO^3, MnO^3 мы имеем представите [362]лей этой кислотной стадии. Соли состава $RO^2(MO)^2$ или же этого состава$+$ $+nRO^3$.

7) R^2O^7, напр. Cl^2O^7, Mn^2O^7. Соли $RO^3(MO)$.

8) R^2O^8 или RO^4. Редкая форма, образуется осмием OsO^4.

Эти стадии можно представить в простейшем виде следующим прогрессивным рядом:



$$RX,\ RX^2,\ RX^3,\ RX^4,\ RX^5,\ RX^6,\ RX^7,\ RX^8.$$

Если данный элемент R дает соединения одной из высших стадий, то он может давать и соединения низших стадий. Так, марганец дает соединения стадий от MnX^2 до MnX^7, что можно выразить формулой $MnX^7{}_2$. Эти отношения элементов уяснятся нам еще в большей мере после знакомства с соединениями таких неметаллических элементов, каковы сера, фосфор и их аналоги, к описанию которых мы теперь и перейдем.

[364] При описании соединений серы и фосфора я, однако, еще не раз возвращусь к вопросам, касающимся до так называемой атомности элементов, а теперь я упомяну об одном из основных законов, показывающим исход из запутанных понятий, касающихся этого предмета. Этот закон можно назвать *ЗАКОНОМ ЗАМЕЩЕНИЯ* или эквивалентности: частица всякого соединения, будучи разделена на две какие-либо части, дает части эквивалентные, т. е. способные друг друга замещать. Это начало тождественно с механическим началом: действие равно противодействию и мыслимо без всяких гипотез, что весьма важно и указывает на его общность. При его помощи ясно, что частица воды H^2O, делимая или на H и HO или на H^2 и O, и содержит части, могущие заменить друг друга, а потому кислород в воде эквивалентен с двумя водорода{ми}, что и выражают, называя его двуатомным. Судя по частице болотного газа CH^4, ясно, что CH^3 и H, CH^2 и H^2, CH и H^3, C и H^4 суть количества эквивалентные, оттого C здесь четырехатомен; но судя по прочным частицам ацетилена C^2H^2 и бензина C^6H^6, можно вывести, что в них углерод одноатомен, п. ч. в них C^2, H^2 или C^6 и H^6 суть части частицы, а потому можно думать, что и C эквивалентно H. Однако дело в том, что ни разу C не заменило еще прямо ни H^4, ни разу C^2— H^2, потому что не все возможные виды замены существуют, те же, которые существуют, подчиняются вышеприведенному закону, напр. $CH^3{=}H$, $C^2H^5{=}H$, $HO{=}H$, $O^2{=}H^2$ и т. п. Из того, что сера дает SH^2, следует, что количества S и

H^2 могут заменять друг друга, оттого и можно счесть серу двуатомною, т. е. эквивалентною с O, но замены H^2—S прямо не происходит и так как сера дает частицы: SO^2 и SO^3, то ее и должно счесть здесь эквивалентною с O^2 и O^3 или четырех- и шестиатомною.⊙

(«Основы химии», изд. 2, ч. 2, СПб., стр. 45, 239, 243—244, 361—362, 364)

2р

{ОБ АТОМНЫХ ВЕСАХ УРАНА И ИНДИЯ}

Из 12 главы

Аналоги серы и хрома: селен и теллур, молибден, вольфрам и уран

[520] К аналогам хрома вместе с молибденом и вольфрамом принадлежит, по всей вероятности, и *УРАН*, U=240, если его высшая степень окисления имеет действительно, как я полагаю, атомный состав UO^3. Отношение атомных весов это подтверждает, потому что между истинными аналогами, с более или менее значительным весом атома и дающими одинаковые высшие формы окисления, замечается разность атомного веса от 44 до 55. Напр., Cs—Rb=48, Rb—K=46, Ba—Sr=50, Sr—Ca=47, Ag—Cu=45, Cd—Zn=47, Te—Se=47, Se—S=46, J—Br=47, Br—Cl=45. Следовательно, за Cr=52, Mo=96 (разность 44), W=184 (разность 2 · 44) должен следовать элемент именно с таким атомным весом, каким почти и обладает уран: U—W=56 *. Но, конечно, не это простое арифметическое сближение

* Здесь получается разность (56) бо́льшая, чем обыкновенно (45), но это зависит, по всей вероятности, от того, что атомный вес урана очень высок, а чем выше атомные веса, тем разность аналогов по весу обыкновенно больше. Напр. J—Br=47, Br—Cl=44,5; такое же отношение видим в ряде Ba—Sr—Ca; Cs—Rb—K. Притом, может быть, в величине атомного веса вольфрама или урана и есть неточность. Для урана это даже довольно вероятно.

заставляет признать уран аналогом хрома—вольфрама, а ряд соображений, касающихся всей системы элементов. Соображения эти развиваются в последующих главах и изложены мною в статьях, помещенных в Журнале Русского Химического Общества за 1870 и 1871 гг. и в журнале Либиха 1871 г. (Supplementband, VIII), а теперь я исчислю кратко другие поводы к признанию указанной выше аналогии урана: 1) В других группах (K—Rb—Cs, Ca—Sr—Ba, Cl—Br—J) с возрастанием атомного веса Cs уменьшается кислотный и возрастает основной характер окисей, а по [521]тому в группе Cr—Mo—W—U надо ждать того же самого, и если CrO^3, MoO^3, WO^3 суть ангидриды кислот, то, действительно, в них очевидно уменьшение кислотного характера, а потому триокись урана UO, должна быть ангидридом очень слабым, но и основные свойства ее должны быть очень слабы. Эти свойства, действительно, и имеет окись урана, как то дальше и выставляется для нее с особою выразительностью. 2) Хром и его аналоги дают, кроме окиси RO^3, еще и низшие степени окисления: RO^2, R^2O^3 — то же видно и в уране: он образует UO^3, UO^2, U^2O^3. 3) Молибден и вольфрам, восстанавливаясь из RO^3, легко и часто дают промежуточную окись, окрашенную в синий цвет; тем же свойством обладает и уран, дающий так называемую зеленую окись, которую надо считать, по существующим исследованиям, за $U^3O^8 = UO^2 \cdot 2UO^3$, аналогично Mo^3O^8*. 4) Высшее хлористое соединение RCl^6, могущее существовать для элементов этой группы, или непрочно (WCl^6) или даже не существует (Cr), но есть хотя одно низшее летучее соединение, притом водою изменяемое и способное далее восстановляться в нелетучий хлорный продукт и металл. То же замечается для урана, образующего легко летучий UCl^4, разлагаемый водою. 5) Атомные объемы Cr=7,6, Mo=11 (вероятно, меньше), W=10 и U=13 подчиняются правильности, замечаемой и в других подобных рядах: K—Rb, Ca—Sr—Ba

* Может быть, эти тела имеют, как и промежуточная окись вольфрама, состав R^2O^5. Так, для формулы U^2O^5 требуется 85,7% кислорода, а для формулы U^3O^8 требуется 84,9% кислорода. Анализ не может здесь ныне определить столь незначительных разностей состава.

и т. п. — атомный объем возрастает вместе с весом атома, а потому высокий уд. вес урана (18,4) находит при этом свое объяснение. 6) Для урана, как для Cr и W, в форме RO^3 преобладают желтые цвета, а в низших формах — зеленые и синие.

Надо заметить, что обыкновенно урану придают вдвое меньший атомный вес — U=120, тогда окись его U^2O^3, закись UO, зеленая окись U^3O^4, имеют формы такие же, как у железа, но тогда формула низшей окиси урана U^4O^3 имеет необыкновенный состав. Для подтверждения аналогии U с Fe (U=120) можно еще привести и тот факт, что при атомном весе урана 120 объем его атома в металлическом виде =6,5, т. е. близок к объему атома аналогов железа (глава VIII).

[531] *Выводы.* Уран, окиси которого приписывали, по Пелиго, состав U^2O^3 (U=120), вероятно, есть аналог Cr—Mo—W и его окись есть UO^3, а вес атома тогда U=240.

Это есть тяжелый металл, как W. Дает прочную закись UO^2, которую до Пелиго считали металлом. Она как целое входит в состав солей окиси UO^2X^2, но и сама есть основание, дающее зеленые соли UX^4. Из ее соединений UCl^4 летуч и служит для добывания металла — восстановитель.

Окись урана UO^3 есть слабый ангидрид, дающий с основаниями нерастворимые соли $M^2U^2O^7$ состава двухромокалиевой соли.

Она есть и слабое основание. Соли ее все состава UO^2X^2, а пет ни UX^6, ни UOX^4. Соли азотной и уксусной кислот растворимы и кристалличны.

Окись урана, как основание, легко дает двойные соли, кислот не насыщает и вообще есть основание очень слабое.⊙⊙

Из главы 16

Алюминий, или глиний, индий

[684] Между магнием и алюминием, между магнезиею и глиноземом сходство свойств весьма велико и это соответствует тому, что атомные веса обоих металлов близки: Mg=24 и Al=27,3. А между тем эквивалентные количества металлов значительно разнятся по весу: на пай кислорода (16) в магнезии содержится 24 весовых части магния, а в глиноземе 18,2 алюминия (т. е. $^2/_3$ пая). Сравнивая эквиваленты, мы не нашли бы оправдания сходства, а сравнивая атомные веса, видим, что сходство совпадает здесь с близостию атомного [685] веса, как это видели и в других случаях: Se и Br, Te

и J, Nb и Mo, V и Cr и др. Эти-то отношения и выражаются в том распределении элементов на группы, которое выражено в таблице, приложенной в начале этого тома. В других группах мы видели несколько элементов, и в группе II-ой, куда относится магний, мы знаем его аналоги: Zn=65 и Cd=112, а потому должно ждать и в группе III алюминия его аналогов с атомными весами, немного бо́льшими, чем 65 и 112, а именно около 68 и 115. Эти элементы должны дать, как и Al, основные окислы составов R^2O^3, а потому их эквиваленты должны быть около 45 и 77. Способность восстановляться в металлы для окисей этих металлов должна и здесь увеличиваться по мере возрастания атомного веса, как это видно в ряду Mg, Zn, Cd, а потому металлические аналоги Al должны уже приближаться к обыкновенным металлам. Притом и удельный вес их должен быть значительнее, чем у алюминия. Такими свойствами и таким эквивалентом, каких требует все вышеизложенное, обладает один из металлов, открытых путем спектральных исследований, а именно *ИНДИЙ*, In, находящийся в малых количествах в некоторых цинковых рудах, открытый Винклером во Фрейбергских цинковых рудах и получивший свое наименование потому, что придает пламени газовой горелки голубое окрашивание, зависящее от свойственной ему индигово-синей спектральной черты. Эквивалент индия =75,6, а если он есть аналог алюминия и если его окиси придать состав In^2O^3, то его атомный вес тогда будет=$^3/_2$75,6=113,3 или около 113, то есть его можно счесть аналогом алюминия, близким по атомному весу с кадмием Cd=112, как Al близок с Mg. Судя по тому, что индий встречается вместе с Zn и Cd, думали сперва, что окись его имеет состав такой же, как и у его спутников, т. е. InO (In=75,6), но это допущение не отвечало свойствам металла и его окиси. Так, напр., придав окиси формулу InO, должно было думать, что In будет представлять свойства, средние между Zn и Cd, п. ч. пай индия более Zn и менее Cd, а между тем индий труднее летуч, чем кадмий и чем самый цинк. При формуле окиси In^2O^3 (In=113) и это объясняется, потому что летучему Mg отвечает почти нелетучий Al, — так летучему Cd должен отвечать металл, гораздо менее его летучий, каков

и есть индий. Таково же отношение индия и ко всем другим его свойствам *, что и заставляет предпочесть формулу окиси In^2O^3, тогда In=113, а важнейшею причиною для того должно при [686]- знать то, что при прежней формуле InO и при прежнем атомном весе In=75 ему нет места в периодической системе элементов. Сущность ее мы уже знаем, а теперь припомним с помощью таблицы, приложенной в начале этого тома, что по этой системе все элементы, судя по величине их атомного веса, судя по составу их высших солеобразных окислов и судя по водородным их соединениям и по всем другим свойствам, могут быть расположены в немногие группы, порядок которых определяется возрастанием атомного веса и содержанием кислорода в окиси. Mg, Zn, Cd, образуя окислы RO или R^2O^2, относятся к 2-й группе, куда следовало бы отнести и индий, если бы его единственная окись имела такой же состав, и тогда In=75,6; но между Zn=65, Cr=87 и Cd=112 нет пустого места в этой группе — все элементы здесь известны, а потому индию надо искать места в другой группе, и выше объяснено, что удовлетворительное место находится в III-й группе, потому что в ней есть свободное место. Такие соображения, вызванные законом периодичности, требовали, однако, иного подтверждения, потому что в то время (1869 г.) указанный нами периодический закон еще только что был открыт и на основании его не было еще возможности опереться в изменении величины атомного веса. Опору для того могли доставить только три способа: изоморфизм (но все соли индия трудно кристаллизуются), или плотность пара соединений индия (но ни одного легко летучего соединения индия не получено **), или, наконец, теплоемкость металла. Она была определена и оказалась равною 0,057 (по Бунзену) и 0,055 (по моему определению), а это число и соответствует атомному весу 113, п. ч. произведение из 113 на 0,056 равно 6,3, как и для других металлов.

---

* Подробно разобраны эти отношения в моей статье: Liebig's Annalen, Supplementband VIII.

** Хотя индий-этил $In(C^2H^5)^3$ и т. п., судя по закону периодичности, должен легко образоваться и перегоняться, а потому мог бы служить для этой цели.

Индий отделяется от цинка и кадмия, вместе с которыми он встречается, на основании того, что его водная окись не растворима в аммиаке, что растворы его солей с цинком выделяют индий (оттого индий в кислотах растворяется после цинка), что они дают с H^2S осадок даже в кислой жидкости. Металлический индий серого цвета, имеет уд. вес 7,42, плавится при 176°, на воздухе не окисляется, а при накаливании дает сперва черную недокись In^4O^3, а потом испаряется и дает бурую окись In^2O^3, соли которой InX^3 образуются и при прямом действии металла на кислоты, причем выделяется водород. Едкие щелочи на индий не действуют, из чего очевидно, что он менее алюминия способен [687] давать щелочные соединения, но, однако, растворы солей индия образуют с KHO и NaHO бесцветный осадок гидрата окиси, растворимый в избытке щелочи, как и гидрата алюминия и цинка. Соединения индия мало изучены, потому что металл редок и соли его не кристаллизуются. . .

Выводы. Индий In=113 так относится к Al, как Cd к Mg. Индий сопровождает цинк, легко восстанавливается, уд. вес 7,4, соли его InX^3 отвечают окиси In^2O^3, не кристалличны. Индий окрашивает пламя горелки в синий цвет.

(«Основы химии», изд. 2, ч. 2, СПб., 1873, стр. 520—521, 531, 684—687)

3р

{О ПРЕДСКАЗАНИИ ЭКАСИЛИЦИЯ, ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ И ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ ЦЕРИТОВ И ГАДОЛИНИТОВ}

Из 18 главы

Олово, титан, циркон, торий, цериты и гадолиниты

[756] {*Примечание об экасилиции.*} Зная свойства аналогов (относящихся к данной группе), имеющих больший и меньший атомный вес, и свойства элементов (данного ряда), имеющих близкий атомный вес, можно узнать свойства элементов, как это объяснено при описании бора и индия и подробнее развито в статьях моих (цитированных ранее) о системе элементов и о законе периодичности, а потому можно предсказать все свойства элемента из IV группы и 5 ряда,

следующего за кремнием. Назовем его *экасилицием* Es, от санскритской цифры эка и силиция, которому этот неизвестный элемент должен быть аналогичен. Зная свойства Si, Sn (оба из IV группы) и Zn и As (оба из 5-го ряда, как и Es), можно вывести следующие свойства экасилиция. Атомный вес Es=72, если окись EsO^2, а хлористое соединение выразить $EsCl^4$. Металл восстановится углем из окиси или натрием из EsK^2F^6 и будет давать нерастворимый в воде EsS^2. Объем атома Es должен быть близок к 10, а уд. вес к 5,5. Воду должен разлагать с трудом и на кислоты действовать мало, легче на щелочи, потому что общий характер EsO^2 будет слабокислотный. Металл будет тугоплавок, при накаливании окислится в тугоплавкую окись EsO^2 удельного веса 4,7, которая в кристаллическом состоянии, вероятно, будет изоморфна с одною из форм окиси титана. Гидрат окиси, наверно, будет представлять видоизменения, растворимые и нерастворимые в кислотах, а в щелочах все видоизменения будут растворимы, но по крайней мере после сплавления. Хлористый экасилиций $EsCl^4$ будет кипеть около 100° и уд. вес его около 1,9, а этилэкасилиций закипит около при 160° и уд. вес его будет около 0,96. Все эти свойства найдены по свойствам соответственных соединений Si, Sn, Zn, As, но было бы долго развивать все это в подробности. Привожу же это как пример того, что дает выставленный в этом сочинении закон периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса. До сих пор нельзя было не только предугадывать свойства неизвестных еще элементов, но даже и знать — можно ли ожидать открытия еще новых элементов.⊙⊙

---

[779] {*Примечание об изоморфизме двойных фтористых соединений.*} Должно заметить, что одни изоморфные отношения не могут служить твердым указанием равенства состава соответственных окислов, потому что иногда изоморфизм проявляется при сложных отношениях состава и при неравенстве состава окислов. Отличный пример тому представляют колумбит (ниобовотанталловая соль закисей марганца и железа) и вольфрам (так [780]же соль вольфрамовой кислоты), которых кристаллы весьма сходны и по углам и по комбинациям, хотя Nb^2O^5 и WO^3 и имеют разный состав. Соединения эти суть $FeNb^2O^6$ и $FeWO^6$. Если формулы их представить как $Fe^2Nb^4O^{12}$ и $Fe^3W^3O^{12}$, то окажется равенство атомного состава, которое, по всей вероятности, не определяет давно указанное сходство форм колумбита и вольфрама. Другой подобный же пример изоморфизма, наблюденный Мариньяком, состоит в полном сходстве форм соответственных фтористометаллических солей таких элементов, как Si, Ti, Zr, Nb, Ta, W, хотя окислы этих элементов и имеют различный состав. Так, напр., изоморфны R^2SiF^6, R^2NbOF^5 и $R^2WO^2F^4$. Здесь сумма O и F одна и та же, и это, вероятно, определяет изоморфизм, но первая соль отвечает окислу SiO^2, вторая — Nb^2O^5, а третья — WO^3.⊙⊙

---

[783] Мы видели между аналогами углерода и кремния, т. е. между элементами IV-й группы, образующими высшие окислы состава RO^2 или R^2O^4: Ti=48, Zr=90 и Th=231, подобно тому как в V группе аналогов азота есть ряд V, Nb, Ta или, как в VI группе, есть Cr, Mo, W, Ur. Эти отношения подтверждаются и величинами атомных весов. Судя по этому, и должно ждать в IV группе, кроме Ti, Zr и Th, еще два элемента, дающих окислы состава RO^2, с атомными весами около 140 и 180, потому что в естественных группах ближайшие аналоги разнятся между собою на 40—50 по величине своего атомного веса, а веса атомов Zr=90 и Th=231 разнятся между собою на 140, следовательно открывается место для двух элементов. Такие элементы должны быть сходны с цирконием и торием и, следовательно, должны образовать основные окислы, способные давать соли. На основании соображений, сходных с теми, какие развиты были при описании бора, урана и индия, я считаю, что эти места принадлежат так называемым *церитовым металлам*, а именно, вероятнее всего, церию и лантану, которых химические при[784]-знаки и даже распределение в природе весьма сходны с теми, какие свойственны цирконию и торию.

Прежде чем вкратце описывать историю этих металлов, я укажу основания, на которых, по моему мнению *, должно изменить общепринятый *атомный вес церия* Ce=92 в тот, который должен иметь аналог циркония, а именно в Ce=140...

[785] Так как соображения того же рода, какие прилагаются здесь для Ce и его спутников, были первоначально приложены мною к паю индия и то изменение, какое следовало сделать для индия, вполне подтвердилось определением его теплоемкости, то можно думать, что изменения, предлагаемые мною для Ce, La, Di, Yt, также подтвердятся дальнейшими исследованиями...

[787] Вообще соли иттрия чаще хорошо кристаллизуются, чем соли эрбия; первые бесцветны, вторые розового цвета. Окись эрбия при накаливании светит и дает спектр такой же, как и раствор, как показали Бар и Бунзен. Состав окиси иттрия и эрбия обыкно-

* Развитому в статье моей, помещенной в бюллетенях Академии Наук за 1870 г.

венно изображают как состав магнезии: YtO и ErO, но изоморфизма неизвестно. Я предполагаю, что эти окиси составлены как глинозем, т. е. Yt^2O^3 и Er^2O^3, на основании того, что тогда оба металла находят место в III группе элементов. При этом атомный вес Yt должен быть =88, ибо он следует за Sr=87 (II группа), а после него идет Zr=90 из IV группы. По определениям Бара и Бунзена, эквивалент (водороду) Yt=31, по Делафонтену — 29, по Клеве — 30, а по предполагаемому мною месту Yt он=88/3=29,3. Эрбию Бунзен и Бар дают эквивалент 56, Клеве 57, а по тому месту, которое ему должно дать в III группе, он должен иметь (если ему свойственно это место) атомный вес Er = около 178, и потому его эквивалент будет около 178/3, или около 59.

[789] Так как эквиваленты La и Di очень близки (=47 и 48), то, судя по соображениям, подобным тем, какие выше развиты для церия, надо думать, что окись La имеет иную формулу, чем окись дидимия, а место им обоим есть в III и IV группах, если одной окиси придать состав R^2O^3, напр. Di^2O^3, а другой — состав RO^2, напр. LaO^2, тогда атомный вес одного, напр. Di, будет = около 140, а другого, вероятно La, будет около 180, как и принято в нашей таблице элементов. . .

[790] *Выводы.* Церий дает Ce^2O^3 и CeO^2, а другие его аналоги — по одной окиси LaO^2, Di^2O^3, Yt^2O^3, Er^2O^3.⊙

(«Основы химии», изд. 2, ч. 2, СПб., 1873, стр. 755, 779—780, 783—784, 785, 787, 789, 790)

4р

{О ЗАКОНАХ ХИМИИ}

Из заключения

[921] Кроме закона периодичности, есть еще два общих закона, строгое применение которых к пониманию химических явлений должно, по моему мнению, уяснить многие химические вопросы,

ныне или остающиеся без объяснения или понимаемые при помощи гипотез, достоинство которых мне кажется сомнительным. Это суть законы: замещения и предела. *Закон замещения* можно формулировать следующим образом: *всякие две части частицы эквивалентны, т. е. могут замещать друг друга*. Под эту формулу подходят не только те понятия о замещениях, которые выработаны учением о металепсии, но даже и те, которые заключаются в электрохимическом учении и в жераровском учении о типах и в современном учении об атомности. Выставленный выше закон замещения согласуется с общими механическими и физическими понятиями, потому что соответствует понятию о действии, равном противодействию. Если А и Б дают равновесную частицу АБ, то они могут и замещать друг друга. Оттого, вследствие существования частиц: HCl, H^2O, NH^3, NH^4Cl, CH^4, CO^2, H^2SO^4, CH^2O^2 и т. п., мы заключаем о возможности замещения $H - Cl$, $H - OH$, $H^2 - O$, $NH^2 - H$, $NH - H^2$, $N - H^3$, $NH^4 - Cl$, $CH^3 - H$, $CH^2 - H^2$, $C - H^4$, $CO - O$, $HO - HSO^3$, $H - CHO^2$ и т. д. Явления гомологии, металепсии, полимеризации и множество других этим уясняются, не прибегая к новым гипотезам. А известно, что тем вероятнее справедливость закона или даже допущения, чем менее новых гипотез требуют они в своем применении.

Закон предела состоит в том, что для элемента А, образующего высшую форму AX^n, могут существовать и низшие AX^{n-1}, AX^{n-2} и т. д., *а все низшие формы* AX^{n-i} *способны соединением с различными эквивалентными* (по закону замещения) *количествами достигать до предела* AX^n. Что же касается до предела AX^n, то он находится для данного элемента по закону периодичности, зная его вес атома и принимая притом в соображение, что периодичность предела соединений изменяется различным образом для водорода и кислорода (что и выражено в табли[922]це, помещенной в начале этого тома), для солей и высших, так называемых молекулярных соединений. По закону предела Франкланд и Кагур объяснили до тех пор мало понятные, разнообразные, металлоорганические соединения и их реакции, а затем я показал *, что совершенно такие же

* В бюллетенях С.-Петербургской Академии. Август 1861 г.

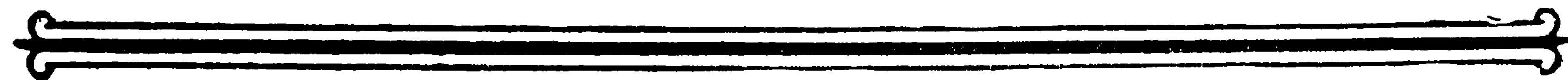
приемы достаточны для объяснения явлений присоединения во всех сложнейших углеродистых соединениях. С тех пор открыто множество новых реакций присоединения к углеродистым веществам и все они могли быть предугаданы в смысле закона периодичности, а потому этот закон объясняет, или, говоря точнее, управляет явлениями присоединения, как закон замещения управляет явлениями двойных разложений. А в открытии законов *, конечно, и должно искать одну из конечных целей всякого изучения, п. ч., зная законы явления, мы знаем их частности и особенности.

Итак, в законах периодичности, замещений и предела, по моему мнению, надо искать разрешения многого из того, что осталось неясным в химии после Жерара и Лорана, т. е. после введения в науку твердого понятия о частице. В первом томе моего сочинения я старался поставить читателя на ту точку зрения по отношению к химическим явлениям и данным, на какой химия стоит со времен Жерара и Лорана, и если касался некоторых более новых вопросов, то в духе идей этих французских ученых. Во второй части этого сочинения, описывая различные тела, я мало-помалу старался ввести читателя в область того химического миросозерцания, которое сложилось у меня и которое можно выразить совокупностию трех только что упомянутых законов. В частностях (напр., в изменении веса атома урана, церия, индия, в рассмотрении аммиачных соединений, соединений с водою и т. п.) виднее, чем в общих идеях, особенность моих приемов, а потому я старался остановить внимание на подходящих частностях и — только оканчивая свой труд — свожу здесь в одно целое особенность моего воззрения на предмет.

(«Основы химии», изд. 2, ч. 2, СПб., 1873, стр. 921—922)

---

* Закон, в смысле точных наук, есть точная зависимость (функция — в алгебраическом смысле) двух переменных, напр. закон периодичности есть зависимость веса атома от свойств, напр. от способности к соединениям. Закон предела показывает зависимость способности частиц к соединениям от содержания в них известного числа элементов. Точный закон всегда можно выразить формулою или по крайней мере такою кривою, какою выражаются и всякие алгебраические функции.



Q

ФРАГМЕНТЫ ИЗ ТРЕТЬЕГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(1877 г.)

1q

{ОБ УТВЕРЖДЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА. НОВЫЙ СПИСОК ЭЛЕМЕНТОВ}

Из предисловия

[VI] Общий строй нашей науки в том виде, как я его понимаю и стараюсь излагать, заключает в себе задатки еще большего, далекого и существенного развития. Вся прелесть и все особенности юности — видны в химии. Ее поле деятельности ясно определилось, знают уже как и куда идти, идут без страха и с уверенностью в успех; а между тем верная дорога еще не известна, еще недостает общего связующего начала, дающего силу, свойственную зрелости. Знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений. Связь этих двух сторон, по моему мнению, составит нить, долженствующую вывести химиков из лабиринта современного, уже значительного, но отчасти одностороннего запаса данных. Такая связь лежит в основе той системы элементов, которой подчинено все мое изложение.⊙ Когда (в 1869 г.) я предлагал ее в первом издании этого сочинения, во мне еще не было полной уверенности в общей применимости основного начала, выражаемого словами: *свойства атомов и частиц зависят прежде всего от их массы*. Теперь эта уверенность родилась. В 1871 году *, исходя из основных положений системы,

* В статьях, помещенных в журнале Русского Химического Общества и в Анналах Либиха.⊙

приведенной в конце этого предисловия, я указал на некоторые новые следствия, до тех пор не предвиденные. Надо было изменить атомные веса некоторых элементов, а именно — церитовых, урана, индия. Последующие исследования, несомненно, подтвердили это следствие. С другой стороны, указанный закон дал возможность предугадать свойства еще неизвестных элементов. В прошлом году и это следствие нашло оправдание в открытии, сделанном Лекок де-Боабодраном, металла галлия, который оказался обладающим всеми свойствами, [VII] заранее указанными мною для неизвестного еще элемента, сходного с алюминием, а поэтому предварительно названного мною экаалюминием. Убедившись в правдивости основного начала, я провожу его в этом издании строже, чем было в двух предшествующих. Но все же я понимаю, что истинный путь дальнейшего развития нашей науки еще не найден, что скоро в ней должно ждать больших изменений. И мне желательно, по мере моих сил, при помощи предлагаемого сочинения возбудить в наших начинающих, молодых и свежих силах то упорное стремление к научным завоеваниям, которое составляет один из вернейших признаков наступившего народного развития.

Из 2 главы

Первые законы химии. О вечности вещества, простых телах и химической энергии

[64] Во всяком случае понятие о простых телах составляет основу химических знаний, и если мы приводим здесь с самого начала список простых тел, то этим хотим обозначить состояние современных сведений об этом предмете. Всего известно с полнотою или достоверностью по сих пор 64 простых тела *, но многие из них столь

* Вместе с ниобием и танталом, по указанию Германа (в Москве), находятся два элемента: Ильмений Il и Нептуний Np, но они еще недостаточно исследованы, и можно думать, что это низшие степени окисления или нечистые соединения уже известных элементов, а потому я и считал неудобным включить их в число известных простых тел.

редко встречаются в природе и были получены в таких малых количествах, что сведения о них весьма недостаточны.⊙... В первом столбце даны *паи* или веса атомов простых тел, которые подразумеваются при употреблении знака, стоящего во втором столбце. Под названием элемента приведен, сверх того, состав, выраженный химическими формулами (гл. X и XIV), таких соединений, которые служат для определения важнейших химических особенностей элемента.

[65]

ПРОСТЫЕ ТЕЛА

Пай или вес атома	Химический знак простого тела (элемента)	Названия простых тел, их синонимы (латинские имена для некоторых) и химические формулы соединений [1]	Вид в свободном или отдельном состоянии при обыкновенной температуре и давлении	Обыкновеннейшие места распространения в природе
1	H	**Водород** (Hydrogenium). $H^2O_\wedge HH_\wedge ROH$, $HCl_\wedge H^3N_\wedge CH^4_\wedge$	Бесцветный газ	Вода содержит 1/9 его по весу в виде воды и соединений в горных породах. Растения и животные содержат его в виде воды и в соединении с C, O и N
7	Li	Литий $LiCl$, $LiOH$, Li^2O, LiX, $Li^2CO^3_*$	Самый легкий металл	Всегда в соединениях с O и др. в некоторых минералах, мало, но часто
9,4	Be	Бериллий или глиций. $BeCl^2$, $BeO_* Be^3Al^2Si^6O^{18}$	Белый легкий металл	Редкий, соединенный с кислородом, кремне- и глиноземом в минерале берилле
11	B	*Бор* $BCl^3_\wedge B^2O^3$, BN_* $B^4Na^2O^7$, $BF^3_\wedge$	Твердое тело, неметаллическое, подобно C	В воде некоторых озер, в виде буры, из трещин около вулканов с парами воды, в соединении с кислородом

[1] Стоящие при химических формулах знаки имеют следующее значение:
* Тело твердое, малорастворимое в воде.
$\wedge$ Тело газообразное или летучее.
$M = K$, Ag . . . . $M^2 = Ca$, Pb . . . .
$X = Cl$, NO^3, OH, OM . . . $X^2 = SO^4$, CO^2O, S . . .

12	C	**Углерод** (Carbonum). $CH^4_{\wedge}C^nH^{2n+2}$, $CO_{\wedge}CO^2_{\wedge}CO^3M^2_{*}$	Уголь, графит и алмаз, его видоизменения	В соединении с H, O и N в растениях и животных, в земле в виде каменных углей и в соединении с Ca и O в известняках, в атмосфере в соединении с O, в виде углекислого газа
14	N	**Азот** (Nitrogenium). $NH^3_{\wedge}NH^4Cl_{\wedge}CNM$, $N^2O_{\wedge}NO_{\wedge}MNO^3$	Бесцветный газ	Воздух содержит почти 4/5 этого газа. Соединенный с C, H и O азот находится в растениях и животных [66]
16	O	**Кислород** (Oxygenium). $OH^2_{\wedge}O^2C_{\wedge}O^2_{\wedge}$ $O^3_{\wedge}OM^2$, O^nR, HOR	Бесцветный газ	В воде 8/9, в воздухе 1/5, в земной коре с металлами и др. телами около 1/2, в животных и растениях, всюду и в значительном количестве в соединениях, свободный в воздухе
19	F	*Фтор* $FH_{\wedge}KF$, $SiF^4_{\wedge}$ $CaF^2_{*}KHF^2$	Газ бесцветный?	В соединении с Ca в виде плавикового шпата в жилах гор
23	Na	**Натрий**, или содий NaCl, NaHO, Na^2O, Na^2SO^4, Na^2CO^3	Серый легкий металл	В соединении с Cl в соли, в морской воде, с O и другими веществами в камнях, всюду
24	Mg	**Магний** $MgCl^2$, MgO_{*} $MgSO^4$, $MgCO^3_{*}$ $MgNH^4PO^4_{*}$	Серый мягкий металл	Всегда в соединении с кислородом и хлором в морской воде, во многих каменистых породах и растениях
27,3	Al	**Алюминий**, или глиний $Al^2Cl^6_{\wedge}$, $Al^2O^3_{*}$ $KAlS^2O^812H^2O$	Белый легкий металл	В соединении с кислородом (глинозем) в глине, содержащей еще кремнезем и воду, в большинстве камней
28	Si	**Кремний**, или силиций	Полуметаллическое, темно-серое вещество, сходно с графитом	В земле всюду, в камнях и пр., всегда в соединении с кислородом, образуя кремнезем, соединенный, а иногда отдельный, например кварц, горный хрусталь и др.

31	P	**Фосфор** (Phosphorum) $PH^3_\wedge PCl^3_\wedge PCl^5_\wedge P^2O^3_\wedge$ P^2O^5, $Ca^3P^2O^8_*$	Неметаллическое вещество	В растениях и животных, в почве иногда массами, но никогда не свободный, в соединении с O, Ca и др.
32	S	**Сера** (Sulphur). $SH^2_\wedge SM^2$, S^nM^2, $SO^2_\wedge SO^2X^2$, $Ba^2SO^4_*$	Желтое, неметаллическое вещество	В земле около вулканов свободная, в других местах соед. с металлами, O и др., также в растениях и животных
35,5	Cl	**Хлор** (Chlor) $ClH_\wedge ClM$, $ClCl_\wedge$ $ClOH$, $ClO^4H_\wedge AgCl_*$	Газ зеленовато-желтый	В морской и всякой соленой воде, в соед. с Na в виде поваренной соли. Мало в горных породах
39	K	**Калий,** потасий KCl, KOH, K^2O, KNO^3, K^3SiF^6, $K^2PtCl^6_*$	Серый легкий металл	Всегда в соединении с O и др. в каменистых породах, в золе растений, в поташе. Всюду, но обыкновенно немного
40	Ca	**Кальций** (Calcium) $CaSO^4_* CaO_n SiO^2_*$ $CaCl^2$, $CaO_* CaCO^3_*$	Легкий желтоватый металл	В каменистых породах всегда в соединении с O, кремнеземом, C и O и др., в золе растений, в костях [67]. С кислородом образует известь
48	Ti	Титан $TiCl^4$, $TiO^2_* Ti^2O^3_*$ $FeTiO^3_* TiOSO^4$	Черный металл	Иногда встречается в горных породах, всегда в соединении с кислородом, иногда и вместе с другими окислами металлов
51	V	Ванадий $VOCl^3_\wedge V^2O^5_* VO^2_*$ $Pb^3V^2O^8_* VO_*$	Серый металл	Редкий. Соединенный с кислородом и свинцом в некоторых рудниках. Сопровождает иногда железо
52	Cr	*Хром* (Chromum) CrO^3, K^2CrO^4, $CrO^2Cl^2_\wedge$ $CrCl^2_* CrCl^3$, $Cr^2O^3_*$	Серый металл	Соединение его с кислородом и железом в горных породах нечасто
55	Mn	*Марганец* MnK^2O^4, $MnKO^4$, $MnCl^2$, $MnO_* MnO^2_*$	Черный металл	Сопровождает Fe, Mg, и Ca всюду почти, но в малом количестве. Иногда массами в соедине-

				нии с кислородом как минерал
56	Fe	**Железо** (Ferrum) FeK^2O^4, FeS^2_* $FeO_*Fe^2O^3_*FeK^4Cy^6$	Серый металл	Всегда в соединениях с O, с S, с C и O и др. почти всюду хотя немного, иногда же целыми массами. В метеоритах
59	Co	*Кобальт* (Cobaltum) CoX^2, CoX^3, COX^25NH^3, CoK^3Cy^6	Серый металл	Соединение его с кислородом, As и S в виде руд, в жилах редко
59	Ni	Никкель $NiO_*NiSO^46H^2O$, NiX^2, NiK^2Cy^4	Серый металл	Вместе с кобальтом, O, As, S в горных породах, редко
63	Cu	*Медь* (Cuprum) CuX, CuX^2, CuH_* $Cu^2O_*CuO_*CuKCy^2$	Красный металл	В породах отдельно и в соединении с O, также с Fe и S. Местами в значительных количествах
65	Zn	*Цинк* или шпиаутер $ZnCl^2$, $ZnO_*ZnCO^3_*$ $ZnSO^4$, $ZEt^2_\wedge$	Серый металл	Не часто, но иногда в значительных количествах, соединенный с S, также с O и др. в горн. породах
68?	Ga	Галлий $Ga^2O^3_*GaX^3$	Серый металл	В цинковой обманке ⊙
75	As	*Мышьяк*, арсеник AsH^3, $AsCl^3_\prime As^4O^6_\wedge$ As^2O^5, $As^2S^3_*$	Серый металл	В соединении с серою, железом, кобальтом, преимущественно в жилах гор. Соединение его с кислородом (белый мышьяк) составляет известное ядовитое вещество
78	Se	Селен $SeH^2_\wedge SeO^2$, SeO^3, SeM^2O^4	Полуметалл. вещество	Сопровождает серу около [68] вулканов и в др. случаях, мало
80	Br	*Бром* $BrH_\wedge BrM$, BrO^4M, $BrAg_*$	Темно-бурая, прозрачная жидкость, летучая	В содержании с K и Na в морской воде, каменной соли и некоторых источниках, встречается в малых количествах
85	Rb	Рубидий RbOH, RbCl	Серый легкий металл	Вместе с Cs

87	Sr	*Стронций* $SrCl^2$, SrO, SrH^2O^2 $SrSO^4_*SrCO^3_*$	Желтый металл	Подобно Ba в соед. с O и S или O и C, особенно около вулканов, в землистых веществах
89	Y	Иттрий $Y^2O^3_*YX^3$	Металл?	В весьма редких минералах и мало в соединении с кислородом, кремнеземом и др. вместе с Er
90	Zr	Цирконий $ZrCl^4_\wedge ZrO^2_* ZrX^4$	Серое, на графит похожее вещ.	Редкий элемент, в жилах, в соединении с кислородом и кремнеземом, образует минерал циркон
94	Nb	Ниобий $NbCl^5_\wedge Nb^2O^5$, Nb^2O^3, $NbOK^2F^5$	Металл	Редкий металл, встречается с танталом в виде кислородного соединения
96	Mo	Молибден $MoCl^4_\wedge MoS^2_* MoO^3_*$ $M^2MoO^4_n MoO^3$	Темный металл	Редко встречается в рудниках, в соединении с серою и со свинцом и кислородом
104	Ru	Рутений $RuO^4_\wedge RuCl^4$, RuO^2 $RuCl^3$, RuK^3Cy^6	Серый металл	Спутник платины
104	Rh	Родий $RhCl^4$, $RhCl^3$, $Rh^2O^3_*$ RhX^3, RhK^4Cy^6	Серый металл	Спутник платины
106	Pd	Палладий $PdH_* PdO_* PdJ^2_*$ $PdCl^2$, PdK^2Cy^4	Серый металл	Встречается вместе с платиной, иридием в металлическом виде
108	Ag	*Серебро* (Argentum). $AgNO^3$, AgX, $AgCl_* Ag^2O_* AgKCy^2$	Белый металл	В жилах гор в свободном виде и в соединении с серой, свинцом, медью и пр.
112	Cd	Кадмий (Cadmium). $CdCl^2$, $CdO_* CdS_* CdSO^4$	Белый металл	Вместе с цинком, но в незначительном количестве
113	In	Индий $InCl^3$, $In^2O^2_*$	Серый металл	Редко, в соединении с S вместе с цинковыми рудами.
118	Sn	*Олово* (Stannum) $SnCl^2_\wedge SnCl^4_\wedge SnO_* SnX^4$, $SnNa^2O^3$ [69]	Белый металл	Не часто в жилах, соединение с кислородом

122	Sb	*Сурьма*, антимоний- (Stibium) $SbH^3_{\wedge}SbCl^3_{\wedge}Sb^2O^3_{*}Sb^2O^5_{*}Sb^2S^3_{*}SbOX$	Серый металл	Не часто, обыкновенно в соединении с S в горных породах
125	Te	Теллур $TeH^2_{\wedge}TeCl^4$, TeO^2, TeO^4M^2, TeM^2	Металл, сходный с Se	Редко в рудах, свободный и соединенный
127	J	*Иод* $JH_{\wedge}JAg_{*}JHO^3$ JHO^4, $HgJ^2_{*}KJ$	Серое полуметаллическое тело	В соединении с K и Na в морской воде и золе водорослей
133	Cs	Цезий (Caesium). CsCl, CsON, $Cs^2PtCl^6_{*}$	Металл	Вместе с K, Na, Li в соленых источниках, очень мало
137	Ba	*Барий* $BaCl^2$, BaH^2O^2, BaO, $BaSO^4_{*}BaSiF^6_{*}$	Металл серый легкий	В виде породы, преимущественно тяжелого шпата, содержащего кислород и серу, в жилах гор
138?	La	Лантан $La^2O^3_{*}LaX^3$?	Металл?	Вместе с церием и дидимом, очень мало
139	Ce	Церий (Cerium). $CeCl^3$, $Ce^2O^3_{*}CeO^2_{*}$ CeX^3, CeX^4, CeK^3X^6	Металл серый	Редкий минерал церит содержит соед. Ce c O, Si, лантаном и дидимом
145?		Дидим DiX^3, Di^2O^3	Металл	Вместе с церием, но еще меньше, чем церия
175?	Er	Ербий $Er^2O^3_{*}ErX^3$	Металл	Очень редко в соед. с кислородом в редких минералах, вместе с иттрием
182	Ta	Тантал $TaCl^5_{\wedge}Ta^2O^5_{*}TaK^2F^7_{*}$	Металл?	Сходен по нахождению с титаном, но еще реже
184	W	Вольфрам, волчец, тунгстен $WCl^6_{\wedge}WCl^4$, $WO^3_{*}K^2WO^4_{n}WO^3_{*}$	Серый металл	Довольно редкий, соед. с кислородом и железом в рудах
193	Os	Осмий $OsO^4_{\wedge}OsH^2O^4OsCl^4_{*}$, $OsCl^3$, OsK^4Cy^6	Черный металл	Сопутствует иридий и платину

195	Ir	Иридий K^3IrCl^6, $IrCl^4IrCl^3_*$ $Ir^2O^3_*IrK^3Cy^6$	Серый тяжелый металл	Вместа с палладием и др. сопутствует платину
197	Pt	*Платина* $PtCl^4$, $PtO^2_*PtCl^2$, PtK^2X^4, PtK^2Cy^4	Тяжелый серый металл	Редко, в породах и россыпях в свободном виде
197	Au	*Золото* (Aurum) $AuCl^3$, $AuCl$, $Au^2O^3_*$ $Au^2O_*AuKCy^2$ [70]	Желтый металл	В свободном виде в жилах и рыхлых породах, называемых россыпями
200	Hg	*Ртуть* (Hydrargyrum, mercurium). $HgCl_{\wedge}HgCl^2_{\wedge}Hg^2O_*$ $HgO_*HgX^2_nHgO$	Жидкий белый металл	Не часто, в свободном виде и соединенный с S в горных породах
204	Tl	Талий $TlCl_*Tl^2O$, $Ti^2O^3_*TlCl^3$	Тяжелый белый мягкий металл	Находится в малом количестве в железном колчедане. Очень редкий металл
207	Pb	*Свинец* (Plumbum). $PbCl^2_*PbO_*PbO^2_*$ $PbEt^4_{\wedge}PbSO^4_{\wedge}PbK^2O^3$	Серый тяжелый металл	Иногда массами, обыкновенно в соединении с S в жилах гор
208	Bi	*Висмут* (Bismutum). $BiCl^3$, $Bi^2O^3_*$ $Bi^2O^7H^4_*BiX^3$, $BiOX$, $BiNO^3(HO)^2$	Красновато-серый металл	В жилах гор, в свободном состоянии встречается редко
234	Th	Торий $ThCl^4$, $ThO^2_*ThX^4$	Металл серого цвета	В редком минерале торите, сход. с цирконом
240	U	Уран $UCl^4_{\wedge}UO^2_*UO^2X^2$, $UO^3_*M^2U^2O^7_*$	Серый тяжелый металл	Редкий металл. В природе в соединении с кислородом и др. в рудах

Некоторые простые тела, как видно из этой таблицы, находятся почти всюду. Их присутствие доказано даже на отдаленных от нас светилах, посредством исследования их света. Это убеждает в том, что та форма вещества, которая проявляется на земле в виде простых тел, имеет далекое распространение во вселенной. А отчего в природе масса одних простых тел больше, чем других, — мы еще не знаем.

(«Основы химии», изд. 3, ч. 1, СПб., 1877, стр. VI—VII, 65—70)

2q

{НОВАЯ ГЛАВА, ВПЕРВЫЕ ПОСВЯЩЕННАЯ СПЕЦИАЛЬНО ПЕРИОДИЧЕСКОМУ ЗАКОНУ}

27 глава

Сходство элементов и их система (Изоморфизм. Формы соединений. Периодический закон. Удельные объемы)

[829] В предыдущей главе мы познакомились с настоящими металлами щелочных земель и их соединениями. Но есть значительное число других металлов, которые способны давать основные окислы RO и соли RX^2, подобные во многих отношениях соответственным соединениям описанных металлов. Металлы, сходные с магнием, могут при этом быть мало сходны с Ca, Sr, Ba, потому что в этих последних видны качественные и количественные различия от магния. Так MgO — основание мало энергическое, дающее основные соли, растворимую соль серной кислоты, кристаллизующуюся с $7H^2O$ и способную давать двойные соли со щелочными металлами; окись магния не дает с легкостью перекиси и и т. п. Этих признаков нет в окислах CaO, SrO, BaO. Свинец образует окись PbO такого же состава, как известь и магнезия, но по своим соединениям сходную более с известью, чем с магнезией; однако способность образовать основные соли у нее так же, если еще не более, развита, как у магнезии. Поэтому и {по} многим другим примерам, которые встретятся в дальнейшем изложении, видно, что сумма общих признаков, в сущности, недостаточна для того, чтобы судить

о мере сходства. Для этого необходимы некоторые признаки более точные — измеримые. Когда некоторое свойство подлежит измерению — оно перестает носить на себе характер произвольности. К числу таких измеримых или точных свойств или признаков элементов принадлежат: a) изоморфизм, или сходство кристаллических форм и связанная с ним способность образовать изоморфные смеси; b) отношение объемов эквивалентных соединений; c) состав солеобразных соединений и d) отношение в весе атомов элементов. Мы кратко рассмотрим в этой главе эти четыре предмета, имея в виду, что узнание сходства и особенно определение его меры или степени есть важнейшее дело в изучении такой обширной области естествознания, какова химия. В ботанике, зоологии стоят на первом плане указание сходств и различий органов, их отправлений и целых организмов. Это одно из начал науки. Так и в химии. Только здесь можно уже сравнивать не одни отдельные тела и их реакции: есть признаки, которые относятся к самым элементам. А понятие об элементе есть такое отвлеченное, как и понятие об атоме, хотя и стоит несравненно прочнее этого последнего. Можно переносить сходство соединений данного элемента на самый элемент и проверять это сходство по такому признаку, как атомный вес (лучше говорить — элементарный вес), который принадлежит самому элементу, а не тем формам, в которых он является.

Исторически первым, важным и доказательным методом для открытия сходства соединений двух различных элементов служил *изоморфизм*. Изоморфными телами называются такие, которые при [830] одинаковом числе атомов представляют сходство в химических реакциях, близость в свойствах, одинаковую или чрезвычайно близкую кристаллическую форму; в них входят часто некоторые общие элементы, из чего заключают, что и остальные (различные элементы) представляют сходство. Мы видели примеры этого уже в предыдущем изложении. Достаточно припомнить, что соединения щелочных металлов с галоидами, RX, в кристаллическом виде все принадлежат к правильной системе, являются октаэдрами или кубами. Таковы, напр., NaCl, KCl, KJ, RbCl и пр. Азотнокислые соли рубидия и цезия являются в таких же безводных кристаллах, в каких является и азотнокалиевая соль. Углекислые соли щелочноземельных металлов представляют изоморфизм с углеизвестковой солью, т. е. являются или в формах, сходных с известковым шпатом, или являются в ромбической системе, в кристаллах, сходственных с арагонитом. Мало

этого: $NaNO^3$ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими к ромбоэдрам $CaCO^3$, а KNO^3 является в форме арагонита $CaCO^3$ и число атомов в обоих родах солей сходно: они заключают по одному атому металла (K, Na, Ca), по одному атому металлоида (C, N) и по три пая кислорода. Сходство форм здесь, очевидно, совпадает со сходством атомного состава. Но здесь нет большой близости свойств, как нам известно из описания поименованных солей. Очевидно, что $CaCO^3$ ближе к $MgCO^3$, чем к $NaNO^3$, хотя формы их и одинаково близки между собою. Не одна близость форм (гомеоморфизм) характеризует изоморфные тела, вполне близкие между собою, но также — и способность вступать в сходные реакции, чего нет в RNO^3 и RCO^3. Важнейшим и наиболее прямым способом суждения о полном изоморфизме, т. е. о положительном сходстве двух соединений, служит то свойство сходных соединений, по которому они способны выделяться из растворов *в* однородных *кристаллах, содержащих* самые *разнообразные отношения* между количествами вошедших в кристаллы сходных тел. Эти количества, *по-видимому*, не находятся в зависимости от частичных или атомных весов и если управляются какими-либо законами, то сходными с теми, какие относятся до неопределенных химических соединений. Это будет ясно из следующих примеров: хлористый калий и азотно- или сернокалиевая соль не изоморфны между собою, составлены в атомном отношении различным образом. Если все эти соли смешать в растворе и такой раствор выпаривать, то выделятся отдельные кристаллы каждой из этих солей, в той кристаллической форме, какая свойственна каждой из них. В кристаллах не будет содержаться смеси двух солей. Но если мы смешаем рас[831]творы двух изоморфных солей, то при известном отношении этих веществ будут получаться кристаллы, содержащие в себе одновременно оба эти вещества; но, однако, это нельзя принимать абсолютно. Так, если взять смесь KCl и NaCl, то раствор, насыщенный при высокой температуре, при испарении воды будет выделять только хлористый натрий, а при охлаждении насыщенного раствора — только хлористый калий. В первом будет очень мало хлористого калия, а в последнем будет

очень мало хлористого натрия *. Но если взять, например, смесь растворов серномагнезиальной и серноцинковой солей, то при испарении растворов их нельзя отделить друг от друга, несмотря на довольно значительную разность в растворимости этих солей. Так и в природе встречается углемагнезиальная соль, изоморфная с углеизвестковой солью, вместе, т. е. в одном кристалле с этою последнею. Угол ромбоэдра таких известково-магнезиальных шпатов представляет величину, промежуточную между углами, принадлежащими обоим шпатам в отдельности [$CaCO^3$ угол ромбоэдра 105°8′, $MgCO^3$ 107°30′, $MgCa(CO^3)^2$ 106°10′]. Некоторые из таких *изоморфных смесей* известкового и магнезиального шпатов являются в хороших кристаллах, и в последнем случае нередко между количествами составных начал существует пайное отношение, например $CaCO^3MgCO^3$, в других же случаях, особенно при отсутствии ясной кристаллизации (в доломитах), такого простого пайного отношения не замечается, как и во многих искусственных изоморфных смесях. Микроскопические исследования, сделанные Иностранцевым, показывают, что в подобных случаях только одно сопоставление в одно целое разнородных кристаллов $CaCO^3$ (двойниковая полосатость) и $CaMgC^2O^6$. Представляя сопоставляемые части молекулярно-малыми, получим понятие об изоморфной смеси. Изоморфным смесям придают формулу следующего вида, например для шпатов: RCO^3, где R=Mg, Ca и где могут быть Fe, Mn,. . . Это значит, что Ca заменяется частью Mg

* Причину этого различия, какое наблюдается в разных одноформенных телах, относительно их способности образовать изоморфные смеси, не должно искать в различии их объемного состава, как утверждают многие вместе с Копном. Объемы частиц, находимые делением веса частицы на плотность, для таких изоморфов, которые дают смеси, между собой не ближе, чем тех, которые не дают смеси, например $MgCO^3$ пай 84, плотность 3,06, объем 27, $CaCO^3$ в форме шпата объем=37, в форме арагонита=33, для $SrCO^3$=41, для $BaCO^3$=46, то есть для этих близких изоморфов с увеличением пая и объем увеличивается. То же заметим, если сравним в этом отношении NaCl (объем частицы=27) с KCl (объем=37), или Na^2SO^4 (объем 55) с K^2SO^4 (объем 66), или $NaNO^3$=38 с KNO^3=48, хотя последние менее, чем первые, способны давать изоморфные смеси. Очевидно, что причину изоморфизма нельзя объяснить близостию частичных объемов.

или другого металла. Примером выделения из растворов изоморфных смесей служат так называемые квасцы, [832] т. е. хорошо кристаллизующиеся с водою двойные сернокислые (или селенокислые) соли глинозема (или изоморфных ему окислов) и щелочей. Если серноглиноземную соль смешаем с сернокалиевою солью, то выделятся квасцы, имеющие состав $KAlS^2O^812H^2O$. При употреблении сернонатровой и серноаммиачной солей, а также и сернорубидиевой (и серноталлиевой) соли получатся квасцы, имеющие состав $RAlS^2O^812H^2O$. Должно заметить, что все они не только кристаллизуются в формах правильной системы, но и содержат одинаковое атомное количество кристаллизационной воды ($12H^2O$). Сверх того, если смешать растворы поташных и аммиачных ($NH^4AlS^2O^812H^2O$) квасцов, то в выделяющихся кристаллах будут разнообразные отношения между количествами взятых щелочей и не получится отдельных кристаллов квасцов того или другого рода: в каждом отдельном кристалле будут содержаться и калий и аммоний. Мало этого: если взять кристалл поташных квасцов и погрузить его в раствор, способный выделять смешанные квасцы, то кристалл поташных квасцов будет продолжать расти и увеличиваться в таком растворе, т. е. на плоскостях, ограничивающих кристалл поташных квасцов, будут отлагаться слои аммиачных или каких-либо других квасцов.

В кристаллах, содержащих смесь разных изоморфных веществ, нередко нельзя найти какого-либо атомного отношения между количествами составляющих веществ, так что изоморфные смешения должно отнести к разряду *неопределенных химических соединений*, потому что здесь может образоваться совершенно однородное вещество, в котором нельзя наблюдать, как и в растворах, определенного отношения или состава, определяемого законами кратных отношений и паев *. Если к сернокалиевой соли прибавить вместо

* Этот предмет, однако, требует более полной разработки. При изоморфном смешении в хорошо образованных кристаллах часто замечается атомное отношение составных начал. Вероятно, этот случай неопределенных соединений составляет переход к соединениям в определенных пропорциях; подобно тому как и в растворах, в сплавах есть немало таких переходов. Если считать изо-

серноглиноземной соли серномагнезиальную соль, то при испарении раствора также выделится двойная соль $K^2MgS^2O^86H^2O$, но в такой двойной соли и отношение составных частей по количеству металлов и кислорода (в квасцах на 2 атома [833] металла — два раза группа SO^4, а здесь на три атома металла), и кристаллическая форма, и количество кристаллизационной воды [там 12, здесь 6 паев на $(SO^4)^2$] — совсем другие, чем для квасцов, и такая двойная соль с квасцами вовсе не изоморфна и неспособна с ними образовать изоморфной кристаллической смеси. Из этого должно заключить, что глинозем и магнезия или Al и Mg, хотя и сходны между собою, однако не изоморфны и хотя они дают отчасти подобные двойные соли, но эти последние не сходственны между собою в атомном отношении. Это и выражается в химической формуле тем, что число атомов в глиноземе, или окиси алюминия Al^2O^3, представляется иным, чем в магнезии MgO. Таким образом, если бы мы получили из данного металла сернокислую соль, смешали бы ее с сернокалиевою солью и получили двойную соль, то по составу и форме этой соли можно было бы судить об аналогии данного металла с алюминием или магнием или об отсутствии такой аналогии. Сходство здесь измеримо: составом (содержанием воды, K^2SO^4 и др.), формою и способностию давать изоморфные свойства. Представим себе, что металл оказался бы сходным с магнием, тогда мы можем убедиться в справедливости этого заключения следующим образом: возьмем сернокислую соль этого металла и смешаем раствор ее с сернокислою солью магнезии. При испарении может выделиться изоморфная смесь, заключающая в себе соль взятого

морфные смеси сопоставлением в одно целое отдельных и разнородных кристаллов, то переходы от определенных соединений к неопределенным, в которых признается полная однородность, останутся также мало объясненными, как и вообще переходы от определенных соединений к сплавам, растворам и т. п. соединениям или сопоставлениям. Можно допустить, что определенное химич. соединение есть сопоставление разнородных атомов и однородных частиц, а неопределенные соединения — сопоставление разнородных частиц, изоморфные смеси — сопоставление разнородных кристаллических отдельностей. Однако подобное разделение не имеет за себя поныне твердых оснований — немногие известные данные недостаточны для того.

металла и соль магния. Если это случится, то данный металл представляет несомненное сходство с магнием. Таков, например, в действительности цинк: он не образует квасцов, а образует с сернокалиевою солью двойную соль, составленную совершенно подобно тому, как составлена соответственная магнезиальная соль. В большинстве случаев сходственные по характеру элементы в сходно составленных своих соединениях изоморфны именно таким образом, что представляют не только одинаковую кристаллическую форму, одинаковую степень соединения с кристаллизационною водою, но и способны вместе с тем выделяться из растворов в изоморфных смесях. Поэтому можем делать из наблюдений над изоморфизмом обратное заключение: *по изоморфизму судить о сходстве атомного состава*, что и составляет один из тех приемов, каким установлен состав многих металлических соединений. В особенности значительное число металлов в своих солях представляют сходство с магнием и его соединениями. Такие металлы дают окись состава RO — основание ясное, но не очень энергическое, способное легко давать основные и двойные соли, почти лишенное способности образовать кислые соли. Их сернокислые соли в воде растворимы и из ра[834]створа выделяются в кристаллах с водою, а именно до 7 паев воды; последний пай воды трудно выделяется. С серношелочными солями образуют двойную соль $RK^2(SO^4)^26H^2O$. В солях угольной и многих других кислот изоморфизм с $MgCO^3$ и вообще с солями магнезии выражается в том, что соли эти могут образовать изоморфные смеси с магнезиальными солями. Вот главные признаки окислов, сходных с магнезиею. Они ясно разделяются на два класса. Одни представляют единственную солеобразную степень окисления, как и магнезия. Сюда относится окись цинка. В самом цинке и во всех его соединениях чрезвычайное сходство с магнием. Оттого следующую главу мы и начинаем с цинка. Другие аналоги магнезии способны к дальнейшему окислению, к какому сама магнезия вовсе не имеет склонности. Металлы этого рода только в состоянии RO и RX^2 сходны с магнием. В состоянии металлов или в окислах R^2O^3, R^2O^5, RO^2 и других окислов и соответственных им соединений элементы

этого рода не имеют сходства с магнием, а потому имеют иной, чем он, характер. Представителем таких металлов служит марганец. Соединения его закиси MnO, а именно MnX^2, до того сходны с магнезиальными MgO и MgX^2, что в них виден пример изоморфизма совершенного, а между тем сам марганец не имеет сходства с магнием; а его другие соединения Mn^2O^3, MnX^3, MnO^2 и особенно соли, образованные кислотами марганца, K^2MnO^4 и $KMnO^4$, ясно показывают глубокое различие природы марганца и магния. Таково также железо и многие другие металлы. Они, конечно, не могут быть причисляемы к ближайшим аналогам магния, хотя и дают некоторые соединения RX^2, сходные с магнезиальными.

Способность твердых тел образовать правильные кристаллические формы, нахождение в таком виде множества веществ в коре земной и те геометрически простые законы (см. гл. 1, кристаллографию и минералогию), которые управляют кристаллообразованием, — с давних пор привлекали к кристаллам внимание естествоиспытателей. Кристаллическая форма, несомненно, есть выражение того отношения, в котором находятся атомы в частицах и частицы в самой массе вещества. Кристаллизация есть правильное распределение частиц по направлениям их наибольшего сцепления, а потому в кристаллическом распределении материи должны принимать участие те же силы, какие действуют между частицами, а как последние зависят от сил, связывающих атомы в частицах, то должна существовать очень тесная связь между атомным составом и распределением атомов в частице, с одной стороны, и кристаллическими формами веществ, с другой стороны, следовательно по формам можно иметь суждение о составе. Такова первоначальная, априористическая мысль, лежащая в основании исследований *о связи между составом и кристаллическими формами.* **Гаю** в 1811 г. установил основной закон, разработанный дальнейшими исследова [835]ниями: основная кристаллическая форма для данного химического соединения постоянна (изменяются только комбинации); с переменою состава изменяется и форма, конечно, в таком только случае, если дело не идет о таких предельных формах, как куб, правильный октаэдр и т. п., которые могут принадлежать разнообразным телам правильной системы. Основная форма определяется или углами некоторых основных форм (призмы, пирамиды, ромбоэдра) или отношением кристаллических осей и находится в связи с оптическими и многими другими свойствами кристаллов. С тех пор изучение определенных соединений в твердом состоянии сопровождается описанием (измерением) его кристаллов; это признак прочный, резкий и измеримый. Важнейшими моментами в дальнейшей истории вопроса были следующие открытия. **Клапрот, Вокелен** и другие показали, что арагонит

имеет состав такой же, как известковый шпат, а первый — ромбической системы, второй — ромбоэдрической. Гаю считал сперва, что состав, а потом, что строение их атомов в частице различно. Но и поныне неизвестно различие реакций обоих видоизменений $CaCO^3$, хотя нельзя его отрицать (исследований сделано очень мало). **Бедан, Гелен, Франкенгейм, Лоран** и другие нашли, что форма двух селитр KNO^3 и $NaNO^3$ как раз соответствует формам арагонита и известкового шпата, что, однако, они из одной формы могут переходить в другую и что разность форм сопровождается малым изменением углов, потому что призма KNO^3 и арагонита имеет угол 119°, а $NaNO^3$ и шпата 120°, а потому *диморфизм*, или кристаллизация одного вещества в разных формах, не влечет, в сущности, большой перемены в распределении частиц, хотя и, несомненно, существует. Исследования **Мичерлиха** (1822) над диморфизмом серы подтвердили это заключение, хотя и поныне нельзя утверждать, что при диморфизме атомы остаются в том же расположении и что только частицы располагаются иначе. **Леблан, Бертье, Волластон** и другие знали уже, что многие разносоставленные тела являются в тех же формах и кристаллизуются вместе в одном кристалле. **Гей-Люссак** (1816) показал, что кристаллы поташных квасцов продолжают расти в растворе аммиачных квасцов, а **Мичерлих** (1819) показал, что все соли фосфорной и мышьяковой кислот, равно как и многие купоросы, имеют очень близкие формы, одно и то же содержание воды и, несмотря на разность состава, способны кристаллизоваться в одном кристалле, то есть образуют изоморфные смеси. Подобные явления Бедан (1817) объяснял *вовлечением* постороннего вещества телом, обладающим большою кристаллизационною силою, что подтверждал многими природными и искусственными примерами. Но Мичерлих, а потом **Берцелиус, Генрих Розе** и другие показали, что такое вовлечение существует только при одинаковости или близости форм отдельных тел и при известной степени химического сходства. Так установилось понятие об *изоморфизме* как сходстве форм по причине подобия атомного состава и им объяснялась изменчивость состава множества минералов, причем принято существование изоморфных смесей. Так, все гранаты выражаются общею формулою $(RO)^3M^2O^3(Si^2)^3$, где R=Ca, Mg, Fe, Mn и M=Fe, Al и где могут быть или отдельные R и M или их эквивалентные смеси во всевозможных пропорциях. Такие смеси объясняли или взаимным проникновением сходных изоморф[836]ных соединений, или изоморфизмом составных начал, то есть окислов или самых элементов, причем допускали, что изоморфизм может существовать в соединениях, но не быть в соответственных составных началах. Окись железа Fe^2O^3 в отдельности и в соединениях изоморфна с глиноземом Al^2O^3; титан и олово не изоморфны, а дают изоморфные двуокиси SnO^2 и TiO^2. Множество минералов и искусственных солей было в этом смысле изучено и приведено в систему. Изоморфизм не состоит в тождестве, а только в близости форм, требует атомного сходства состава и зависит от изоморфизма или химической аналогии элементов, которая усложняется

возможностию диморфизма. Так, подобие Ca или CaO с Mg или MgO производит изоморфизм шпатов $CaCO^3$ и $MgCO^3$, но диморфизм выражается в арагоните, и в этом состоянии $CaCO^3$ изоморфна с $BaCO^3$, $PbCO^3$ и др. Так установился состав многих окислов на основании изоморфизма и особенно состав глинозема Al^2O^3 на основании его изоморфизма с окисью железа Fe^2O^3, состав которой был несомненен из того, что железо дает, кроме окиси, еще закись FeO, изоморфную с магнезией MgO. Теплоемкость, плотность пара и много других свойств подтвердили те заключения, которые сделаны были на основании изоморфизма об атомном составе тел.

Но рядом с массою фактов, уяснившихся с допущением понятия об изоморфизме и диморфизме, накоплялись и другие, не только усложняющие дело, но и заставляющие изменить укрепившееся учение об соотношении форм и состава. На первом плане стоят здесь явления *гомеоморфизма*, то есть близости форм при различии состава, а потом случаи полиморфизма и гемиморфизма, то есть близости основных форм или только некоторых углов для тел, близких или сходственных по составу. Случаи гомеоморфизма многочисленны. Многие, однако, могут быть сведены на подобие атомного состава, хотя и не отвечают изоморфизму составных начал; например, CdS (греенокит) и AgJ; $CaCO^3$ (арагонит) и KNO^3; $CaCO^3$ и $NaNO^3$; $BaSO^4$ (барит), $KMnO^4$ (марганцовокалиевая соль) и $KClO^4$ (хлорнокалиевая соль); Al^2O^3 (корунд) и $FeTiO^3$ (титанистый железняк); FeS^2 (марказит ромбической системы) и FeSAs (мышьяковый колчедан); NiS и NiAs и т. п. При паях, прежде (до Жерара) употреблявщихся, в этих случаях видели неравенство атомного состава. Так, например, тогда паи C, O, Ca считали вдвое меньшими, чем ныне, паи K и N — как ныне, между $CaCO^3 = CaOCO^2$ и $KNO^6 = KONO^5$ не было подобия состава. Но кроме этих случаев, есть гомеоморфы с положительно неодинаковым составом. Много таких случаев указал **Дана.** Приводим несколько примеров. Киноварь HgS и сузаннит $PbSO^4 3PbCO^3$ являются в таких же кристаллических формах, также кварц SiO^2, сурьмяный блеск Sb^2S^3 и горькая соль $MgSO^4 7H^2O$ являются в близких ромбических формах; кислая сернокалиевая соль $KHSO^4$ кристаллизуется в одноклиномерной системе сходно с полевым шпатом $KAlSi^3O^8$; глауберит $Na^2Ca(SO^4)^2$, авгит $RSiO^3$ (R=Ca, Mg), сода $Na^2CO^3 10H^2O$, глауберовая соль $Na^2SO^4 10H^2O$ и бура $Na^2B^2O^7 10H^2O$ принадлежат не только к одной системе (одноклиномерной), но и представляют сходство комбинаций и близость соответственных углов. Эти и много им подобных случаев могли бы показаться совершенно произвольными (особенно потому, что **близость** углов [837] и основных форм — понятие относительное), если бы не было множества других случаев, где с подобием форм связана близость свойств и ясное отношение в изменении состава. Так, например, во многих пироксенах и амфиболах, содержащих только кремнезем и окислы магнезиальные (MgO, CaO, FeO, MnO), часто находят глинозем Al^2O^3 и воду H^2O. Такие случаи **Шерер, Герман** и многие другие пытались изъяснить *по-*

лимерным изоморфизмом, утверждая, что MgO может замещаться $3H^2O$ (например, оливин и змеевик), SiO^2—Al^2O^3 (в амфиболах, тальке) или вообще допуская, что A^mB^n при разных m и n и при различии A от B могут иметь и в отдельности одну и ту же формулу и вместе могут смешиваться во всех пропорциях. Часть случаев этого рода подлежит сомнению, потому что многие из природных минералов, которые служили основанием установлению полимерного изоморфизма, представляют, по всей вероятности, уже не первоначальный состав, а измененный от влияния растворов, приходивших в прикосновение с ними, а потому относятся к разряду *псевдоморфозов*, то есть ложных кристаллов. Тем не менее несомненно существование целого ряда природных и искусственных гомеоморфов, отличающихся пайным содержанием воды, кремнезема или какой-либо составной части. Один из полевошпатовых — лейцит — кристаллизуется в правильной системе, имеет состав $K^2OAl^2O^34SiO^2$ или $KAlSi^2O^6$ (встречается в лавах и др.). Минерал анальцим есть такое же кремнеземистое соединение, как и лейцит, только натриевое и водное. Его состав $NaAlSi^2O^6H^2O$, а форма у него та же, как у лейцита и квасцов, — то есть правильная система. В самом составе квасцов известны природные и искусственные тела с подобным же изменением состава. Но квасцы, как и лейцит, — правильной системы, а потому подобные случаи не могут быть убедительными. Есть немало примеров из других кристаллических систем. Приводим один из общих, указанный **Томсеном** (1874). Хлористые металлы RCl^2 часто кристаллизируются с водою и в них тогда на атом хлора содержится не менее частицы воды, то есть на RCl^2 приходится 2, 4, 6 или $8H^2O$ или на RCl^n ($n+mH^2O$). Между многими из них есть случаи большого сходства кристаллических форм. Из разряда RCl^22H^2O известнейший представитель есть $BaCl^22H^2O$, кристаллизуется в ромбической системе с отношением осей 1,58 : 1 : 0,96. У бромистого бария $BaBr^22H^2O$, очень сходного с хлористым, отношение осей 0,38 : 1 : 0,43. Здесь полное сходство химического состава, а изоморфизм выражается тождеством системы и соизмеримостию осей. Напомним что по основному закону кристаллообразования длина осей может изменяться в кратное число раз, а потому, если для хлористого бария представим первую и вторую ось уменьшенными в 2 раза, получим отношение осей 0,39 : 1 : 0,48, то есть отношение почти такое же, как и для бромистого бария. Медная соль $CuCl^22H^2O$ представляет подобную же близость формы. Ту же почти кристаллическую форму ромб. системы имеют, сверх того, и многие другие соли, например KJO^4, $KClO^4$, $KMnO^4$, $BaSO^4$, $CaSO^4$, Na^2SO^4, $BaC^2H^2O^4$ (муравьинобариевая соль) и другие. Так, например, отношение осей хлорнокалиевой соли 0,78 : 1 : 0,64 или 0,39 : 1 : 0,42; для $BaSO^4$ оно равно 0,815 : : 1 : 0,313 или 0,41 : 1 : 0,44. С этим рядом параллелен ряд хлористых металлов, содержащих RCl^24H^2O, серн{окисл}ых солей состава RSO^42H^2O и муравьиных [838] солей $RC^2H^2O^42H^2O$. Такие соединения одноклиномерной системы обладают близостию форм и отличаются от первого ряда только содержанием $2H^2O$.

Для примера приводим: $MnCl^2 4H^2O$ с отношением осей 0,64 : 1 : 0,57 и с углом наклонения одной оси 80°35′. Для $CaSO^4 2H^2O$ эти величины суть 0,69 : 1 : 0,41 и 81°26′. Для $ZnC^2H^2O^4 2H^2O$ они равны 0,65 : 1 : 0,61 и 82°41′. Присоединение еще пая воды дает также во всех рядах близкие формы одноклиномерной системы, например: $NiCl^2 6H^2O$ с постоянными 1,47 : 1 : 0,94 и 57°30′; для $MnSO^4 4H^2O$ эти постоянные: 0,72 : 1 : 0,43 и 54°13′; для $CuC^2H^4O^6 4H^2O$ они равны 1,56 : 1 : 1,00 и 54°4′. Отсюда видно, что не только $RCl^2 2H^2O$ сходно по форме с RSO^4 и $RC^2H^2O^4$, но и их соединения с $2H^2O$ и с $4H^2O$ представляют близкие формы *. Из хлористых металлов пример гомеоморфизма представляет также сходство форм гексагональных водных соединений кальция и стронция с двойными хлористыми и фтористыми металлами. Так, для $CaCl^2 6H^2O$ и $SrCl^2 6H^2O$ вертикальная ось относится к горизонтальным, как 0,496 : 1 и как 0,508 : 1, а угол ромбоэдра=129°1′ и 128°2′, а для таких соединений, как $NiPtCl^6 6H^2O$, $MnSnF^6 6H^2O$, $ZnSiF^6 6H^2O$ и т. п., отношение, осей изменяется от 0,508 до 0,519 : 1, а угол ромбоэдра от 127° до 128°17′. В этом случае, хотя в частице и находится тоже абсолютное количество кристаллизационной воды, но относительное ее содержание совершенно иное: в хлористом кальции на один атом хлора $3H^2O$, а в гомеоморфных двойных солях на атом галоида одна частица H^2O.

Конечно, не всегда прибавка кристаллизационной воды сопровождается сохранением начальной формы, в большинстве случаев форма тогда значительно изменяется, но достаточно и немногих фактов, чтобы указать возможность сохранения формы при ясной перемене частичного состава. Указанные факты, по-видимому, заставляют искать причины, определяющие форму в некоторых составных началах частицы, в их относительно большем влиянии, в преобладающем значении одной части частицы или ее строении (в качестве движения частицы и ее атомов) сравнительно с другими частями частицы. Условия, определяющие данную форму, могут повторяться не только при изоморфной замене, то есть при равном числе атомов в частице, но и при неодинаковом их количестве, когда есть подходящие обстоятельства. К их числу принадлежит чаще всего эквивалентный или вообще аналогический состав, который часто не сопровождается равенством атомного состава. Так, между окисью цинка (ZnO) и глиноземом Al^2O^3 есть близость форм. Оба окисла ромбоэдрической системы и угол между пирамидою и конечною плоскостию у первой 118°, у второго 118°49′. Глинозем Al^2O^3 сходен также по форме с SiO^2, и мы увидим, что эти сходства форм сопряжены со сходством некоторых свойств. Не мудрено после этого, что

* Если отнять общие всем таким соединениям элементы R и O^2, то окажется, что форма сохраняется при замене Cl^2H^4—SO^2 и $C^2H^2O^2$.

в сложной частице кремнеземистого соединения можно заметить иногда SiO^2 при помощи Al^2O^3, как допускает Шерер. Окислы Cu^2O, MgO, NiO, Fe^3O^4, CeO^2 кристаллизуются в правильной системе, хотя и составлены в атомном отношении очень различно. **Мариньяк** показал полный изоморфизм K^2ZrF^6 с $CaCO^3$ и даже цирконофтористокалиевая соль также ди-[839]морфна, как углеизвестковая. Та же соль изоморфна с R^2NbOF^5 и $R^2WO^2F^4$, где R=щелочному металлу. Между $CaCO^3$ и K^2ZrF^6 видна эквивалентность, потому что K^2 с Ca, C с Zr, F^6 с O^3 — эквивалентны, а при изоморфизме двух остальных солей, кроме одинаковости содержания щелочного металла, замечается, с одной стороны, одинаковое число атомов, с другой стороны, сходство свойств с K^2ZrF^6; это зависит от того сходства, какое существует у Zr с Nb и W. Простейшим примером того, что сходство форм и даже полнейший изоморфизм наступает при сходстве химических превращений даже и без равенства атомного состава, может служить давно известный изоморфизм соответственных соединений калия и аммония: KX и NH^4X. Здесь число атомов и даже их качество различно, но сложные тела сродны, что выражают, допуская металл аммоний. Поэтому ныне есть уже полное право сказать, что сходство форм, то есть изоморфизм и гомеоморфизм, наступает не только при полном сходстве атомного состава и свойств, но и при подобии свойств, отвечающем аналогии атомного состава, эквивалентности и преобладающему влиянию одних составных начал над другими. Этим дело усложняется, теряется та простота, которая господствовала при учении Мичерлиха о чистом изоморфизме. Но понятия Гаю были еще проще, а, однако, должны были уступить место тем усложнениям, которые введены знакомством с диморфизмом и изоморфизмом. Очевидно, значит, что все понятие об отношении между составом и кристаллическими формами подлежит еще дальнейшей разработке и усовершенствованию. Один изоморфизм не может выражать сущности этих сложных отношений, потому что не указывает перехода от одних форм к другим; понимание сущности дела только тогда и может наступить, когда будем знать не только причины и меру сходства, но и явления, сопровождающие различие форм при близости или известном отношении состава. Поэтому дальнейшие успехи всего учения о соотношении между составом и кристаллическими формами наступят только тогда, когда накопится достаточное число фактов, собранных по плану, сообразному с вопросами, здесь представляющимися. Начало этому уже положено. Особенно выдаются здесь труды женевского ученого **Мариньяка** над кристаллическими формами и составом многих двойных фтористых соединений и работы **Вырубова** для железистосинеродистых соединений. Еще ныне не установлены начала, которые управляют изменчивостию форм при изменении состава, да едва ли эти начала и будут скоро найдены — вопрос очень сложен и только многими новыми трудами и составлением разных гипотез может быть подвинут вперед. Однако уже и ныне есть возможность видеть, что при определенных изменениях состава некоторые углы сохраняются, несмотря на то, что другие подлежат большему изменению.

Такой случай отношения форм замечен был **Лораном** и назван *гемиморфизмом* *, когда сходство ограничивается некоторыми углами, и *параморфизмом*, когда формы вообще близки, но принадлежат разным системам. Так, например, ромбоэдр может иметь угол площадей больше или меньше 90°, а потому такие острые и тупые ромбоэдры могут представлять большую близость к ку[840]бам. Гаусманит Mn^3O^4 — квадратной системы, площади его пирамиды наклонены под углом около 118°, а магнитный железняк Fe^3O^4, сходный во многом с гаусманитом, является правильными октаэдрами, то есть пирамидальные площадки наклонены под углом 109°28′. Системы разные, состав сходный, и некоторое сходство форм замечается, это и есть пример параморфизма. Гемиморфизм установлен над многими примерами солеобразных или других замещений. Так, **Лоран** показал, а **Гинце** подтвердил в последнее (1873) время, что нафталиновые производные сходного состава гемиморфны. Никкле (1849) показал, что серногликолевая соль имеет призму в 125°26′, азотная соль того же основания в 126°95′. Щавелевая соль метиламина имеет угол призмы 131°20′, а фтористоводородная, весьма различная по форме от предшествующей, 132°. **Грот** (1870) старался вообще указать, какой род изменения форм наступает при замене водорода различными другими элементами и группами и, заметив правильность, назвал ее *морфотропиею*. Привожу резкие примеры, которые показывают, что морфотропия есть, в сущности, гемиморфизм Лорана. Бензол C^6H^6 ромбической системы; оси относятся как 0,891 : 1 : 0,799. Фенол $C^6H^5(OH)$ и резорсин $C^6H^4(OH)^2$ также ромбической системы, но отношение одной оси изменено. Так, у резорсина: 0,910 : 1 : 0,540, то есть часть кристаллического сложения в одном направлении сохранена, в другом — изменилась. Ромбической же системы динитрофенол $C^6H^3(NO^2)^2(OH)$=0,833 : 1 : 0,753, тринитрофенол (пикриновая кислота) $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$=0,937 : 1 : 0,974 и калиевая соль=0,942 : 1 : 1,354. Здесь отношение первых осей сохранено, т. е. сохранены некоторые углы. Гемиморфизм уподобляет Лоран архитектурному стилю. Так, готические соборы различны во многом, но есть и сходство, выражаемое и в совокупности общих отношений и в некоторых подробностях. Очевидно, что для молекулярной механики, составляющей общую задачу многих частей естествознания, должно ждать много плодотворных следствий от дальнейшей разработки сведений о тех изменениях, какие наступают в кристаллической форме, когда состав тела подвергается известному изменению, а потому считаю полезным для молодых ученых, ищущих предмета для самостоятельных научных работ, указать здесь на обширное поле для работ, представляемое соотношением между формами и составом. Вообще та связь, которая, несомненно, существует между составом и свойством и свойствами, представляет научное поприще, обещающее много

* Это название сбивчиво, потому что близко к гемиэдрии, или кристаллографической неполноформенности.

плодов. Собрание данных, разработка их соотношений, вывод эмпирических законов, установка гипотез, отвечающих действительности, не говоря уже о возможности создания общих теоретических начал, — все это должно привлекать к себе тех, кто хочет и может делать научные завоевания. Ныне уже обратились многие к этой области физико-химических исследований, и, можно сказать с уверенностию, будет время, когда она будет занимать важнейшее место в ряду текущих вопросов науки. Притом в чисто материальном отношении — работы, подобные кристаллизованию определенных соединений и измерению получаемых кристаллов, представляют много преимуществ противу большинства других физико-химических работ, потому что требуют приборов и материалов, весьма ограниченных по числу и качеству.

Правильность и простота, выражаемые точными законами кристал[841]лических образований, повторяются при сложении атомов в частицы. Как там, так и здесь оказывается немного форм, различных по существу, и все наблюдаемое их разнообразие сводится на немногие основные различия. Там частицы слагаются в кристаллические формы, здесь атомы — в частичные формы или в *формы соединений*. Там и здесь из основной кристаллической или частичной формы происходят видоизменения, сочетания, комбинации. Если знаем, что калий дает соединения основной формы KX, где X есть одноэквивалентный элемент (соединяющийся с одним водорода и по закону замещения, стр. 312 и 579, его способный заступать), то знаем состав его соединений: K^2O, KHO, KCl, NH^2K, KNO^3, K^2SO^4, $KHSO^4$, $K^2Mg(SO^4)^2 6H^2O$ и т. п. Не все возможные кристаллические производные формы являются в действительности. Так не всякие и частичные комбинации являются в действительности для каждого элемента. Для калия неизвестны: KCH^3, K^3P, K^3N, K^2Pt и тому подобные соединения, существующие для водорода или хлора.

Существует немного основных форм для сложения атомов в частицы, и большинство их нам уже известно. Означая чрез X элемент одноэквивалентный, а чрез R элемент, с ним соединенный, можно заметить восемь атомных форм: RX, RX^2, RX^3, RX^4, RX^5, RX^6, RX^7, RX^8. Возьмем за X хлор или водород. Тогда для первой формы нам будут служить примерами H^2, Cl^2, HCl, KCl, NaCl и т. п. Для формы RX^2 примерами могут быть соединения кислорода или каль-

ция: OH^2, OCl^2, $OHCl$, CaO, $Ca(OH)^2$, $CaCl^2$ и т. д. Для третьей формы RX^3 мы знаем представителя NH^3 и соответственные соединения N^2O^3, $NO(OH)$, $NO(OK)$ и т. п. Есть и другие элементы и металлы, являющиеся в такой же форме: PCl^3, P^2O^3, PH^3, SbH^3, Sb^2O^3, B^2O^3, BCl^3, Al^2O^3 и т. д. Форма RX^4 известна и между водородными соединениями. Болотный газ CH^4 и отвечающие ему предельные углеводороды C^nH^{2n+2} суть лучшие тому представители. Сюда же: CH^3Cl, CCl^4, $SiCl^4$, $SnCl^4$, SnO^2, CO^2, SiO^2 и целый ряд других. Форма RX^5 также знакома уже нам, но между ее представителями нет чистых водородистых соединений. Нашатырь NH^4Cl и соответственные ему $NH^4(OH)$, $NO^2(OH)$, $ClO^2(OK)$, также PCl^5, $POCl^3$ и т. п. суть представители этой формы. В высших также нет водородных соединений, но в форме RX^6 есть еще, хотя мало, хлористые соединения WCl^6. Зато кислородных много и между ними SO^3 есть наиболее известный. Сюда же $SO^2(OH)^2$, SO^2Cl^2, $SO^2(OH)Cl$, CrO^3 и много других — все кислотного характера. Вообще в высших формах только и есть кислородные и кислотные представители. Форму RX^7 мы знаем в хлорной кислоте $ClO^3(OH)$, сюда же относится марганцовокалиевая соль $MnO^3(OK)$. Форма RX^8 [842] очень редка, и только осмовый ангидрид OsO^4 есть известнейший ее представитель.

Из этого обзора видно, что четыре низших формы являются и в кислородных, и в хлорных, и в водородных соединениях элементов, а четыре высших формы встречаются преимущественно между кислородными соединениями и их нет для водородных соединений. Должно не забывать при этом, что кислород считается двуэквивалентным элементом, таким как в воде, а не одноэквивалентным, как в перекиси водорода. Это потому, что рассмотрению подлежат и преимущественного интереса заслуживают *солеобразные окислы* (т. е. способные давать соли или в качестве основания или в виде кислотного ангидрида), а они по справедливости должны быть ближе всего отнесены к воде, так как из нее образуются замещением и в нее легко переходят восстановлением.

Вышенаписанным формам отвечают следующие кислородные: R^2O, RO, R^2O^3, RO^2, R^2O^5, RO^3, R^2O^7, RO^4.

Некоторые элементы, напр. кальций и магний, дают только один солеобразный окисел, напр. MgO, соответствующий MgX^2. Но большинство элементов является в нескольких формах. Так, медь дает CuX и CuX^2 или Cu^2O и CuO. Если элемент R дает высшую форму RX^n, то часто * существуют низшие формы RX^{n-2}, RX^{n-4} и вообще такие, которые отличаются от формы RX^n на четное число X. Так, для серы известны формы SX^2, SX^4, SX^6, напр. SH^2, SO^2, SO^3. Последняя форма высшая SX^6. Форм SX^5, SX^3 вовсе нет. Но иногда являются и четные и нечетные формы для одного и того же элемента **. Так, мы знаем для азота не только N^2O^5, N^2O^3, N^2O, отвечающие формам нечетным RX, RX^3, RX^5, но также и NO и NO^2, соответствующие RX^2 и RX^4. Для меди и ртути известны формы RX и RX^2.

Если дан элемент четноэквивалентный, то есть образующий RX^2, RX^4, RX^6, то он может дать и окислы форм нечетных, напр. форму RX^3, именно R^2O^3. Это будет промежуточный окисел между RO и RO^2. Первому отвечает гидрат $R(OH)^2$, второму $RO(OH)^2$, они оба вместе, чрез потерю воды, дадут R^2O^3. Точно так же можно ждать у элемента, дающего окислы R^2O^3 и R^2O^5, окисла промежуточного, состава RO^2. Уже по этой одной причине важнейшее качество элемента познается не по низшим, а по высшей степени окисления. Обыкновенно притом промежуточные формы легко распадаются на высшую и низшие. Так, в N^2O^3, NO^2 мы видели способность давать соединения азотной кислоты и окись азота. По этим причинам важнейшее значение для характеристики эле-[843]мента имеют высшие формы образуемых им соединений. Между водородными соединениями, сколько то до сих пор известно, есть только всегда не более как одна форма, подразумевая при этом, конечно, соединения, заключающие один атом элемента. Так, углерод дает CH^4, не образуя CH^2, азот образует NH^3 и никаких других ***. Структуристы в своих соображениях выходят исключительно

---

* Причиною служит, можно сказать, закон симметрии, о котором упомянуто в гл. 16-й, стр. 495 и на стр. 683.

** Это можно сравнить с явлением неполногранных (гемиэдрических и тетраэдрических) форм кристаллов.

*** Уже по этому одному, равно как и на основании многих превращений, частицу перекиси водорода должно считать за O^2H^2, а не за OH. Она относится к OH^2, как C^2H^6 к CH^4. Действительно $C^2H^6 = CH^3CH^3$, так и $O^2H^2 = OHOH$, то есть перекись водорода есть гомолог воды или вода,

из этих единичных водородных соединений, а потому для них азот есть трехатомный элемент. Но из 64-х элементов только C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te и J — всего 14-ть элементов дают летучие водородные соединения, а потому, исходя из водородных соединений, нельзя сделать никакого суждения об формах остальных 50-ти элементов. С кислородом же соединяются все элементы, исключая фтора; кислородные соединения разнообразнее водородных по своим свойствам и в природе преобладают, а потому естественнее положить в основу изучения форм химических соединений кислородные, а не водородные соединения. Притом большинство (только не C и Si) элементов дают с кислородом более высокую форму соединений, чем с водородом и другими элементами, а когда получается знакомство с высшею формою, можно уже сделать суждение и о низшей форме, но не наоборот. Конечно, в низшей форме масса элемента R, соединенного с X^n, преобладает, а потому в низшей форме качества R выражаются яснее, чем в соединении того же R с большим количеством X-ов. Это особенно ясно из того, что все высшие формы имеют кислотный характер. Так, все почти RO^3, R^2O^7 и даже R^2O^5 суть ангидриды кислот. Здесь, несмотря на разность элементов, присутствие большей относительной массы кислорода влияет на свойство образующегося окисла. Это подобно тому, что замена большого количества водорода хлором или остатком азотной кислоты придает всегда веществу преобладание кислотных свойств, уменьшение основных. Так, анилин соединяется с кислотами и сам имеет аммиачно-щелочные свойства в большей мере, чем его продукты металепсии, а хотя фенол $C^6H^5(OH)$ обладает слабыми свойствами кислоты, его продукты металепсии, напр. пикриновая кислота $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$, — ясные кислоты. Хлор и марганец, металлоид и металл, образующие в низших окислах кислотный и основной гидраты $Cl(OH)$ и $Mn(OH)^2$, в высшем дают одинаковые кислоты: хлорную $ClO^2(OH)$ и марганцовую $MnO^2(OH)$, соли которых сходны и даже изоморфны. Тем не менее в высших формах характер элемента выступает ясно. Так, таллий, как узнаем далее, в своем низшем окисле Tl^2O очень сходен с щелочными окислами, напр. с K^2O, но эти не дают солеобразного высшего окисла, как таллий, образующий Tl^2O^3, и во множестве отношений таллий оказывается резко отличающимся от щелочных металлов. Так, напр., он легко восстановляется из своих соединений и образует тяжелый металл, сходный со свинцом, к которому он близок и по величине атомного веса. Так точно [844] ванадий в своих высших формах VX^5 очень сходен с фосфором PX^5, хром с серою, хотя в окислах сходство не существует. Так, каждый элемент, образующий несколько форм, представляет в каждой из них самостоятельные свойства и сходство с соответственными формами некоторых других элементов.

в которой водород замещен водяным остатком, как этан C^2H^6 есть метан CH^4, в котором водород замещен остатком метана—CH^3.

*Формы солеобразных окислов суть:**

R^2O, соли RX. Чаще всего основания, как K^2O, Na^2O, Hg^2O, Ag^2O, Cu^2O, и если есть кислотные окислы этой формы, то очень редки и со слабыми кислотными свойствами, напр. Cl^2O.

R^2O^2 или RO, соли RX^2, простейшие основные соли R^2OX^2 или R(OH)X — также почти исключительно основная форма, хотя основные свойства слабее развиты, чем в предшествующей форме. Примеры: CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO и т. д.

R^2O^3, соли RX^3, простейшие основные соли ROX, $R(OH)X^2$. Основания, мало энергические, как, напр., Al^2O^3, Fe^2O^3, Tl^2O^3, Sb^2O^3, кислотные свойства также развиты слабо, напр. в B^2O^3, но иногда уже ясные свойства кислот, напр. в P^2O^3.

R^2O^4 или RO^2, соли RX^4 или ROX^2, $RO(OH)^2$. Редко слабые основания как ZrO^2, PtO^2, чаще кислотные окислы, но кислотные свойства вообще слабы, как у CO^2, SO^2, SnO^2. В этой, предшествующей и следующей формах являются промежуточные окислы.

R^2O^5, соли преимущественно вида ROX^3, RO^2X, $RO(HO)^3$, $RO^2(OH)$. Основной характер (X — галоид, простой или сложный, напр. NO^3, Cl и т. п.) слаб, кислотный преобладает, как это видно в N^2O^5, P^2O^5, Cl^2O^5.

R^2O^6 или RO^3. Соли преимущественно вида RO^2X^2, $RO^2(OH)^2$. Окислы кислотного характера, как SO^3, CrO^3, MoO^3. Основные свойства редки и слабо развиты, как в UO^3.

R^2O^7, соли вида RO^3X, $RO^3(OH)$, кислотные окислы, напр. Cl^2O^7, Mn^2O^7. Основные свойства также мало развиты, как в окислах R^2O кислотные.

---

* Самые низшие из известных окислов формы R^4O, соли R^2X суть так называемые *недокиси* или квадратные окислы, напр. Ag^4O. Они образуются, повидимому, многими металлами. До сих пор мало изучены и отличаются большой непрочностью, распадаясь весьма легко на R^2O+R^2. Нет ни одного элемента, у которого была бы только недокись; всегда есть другой высший окисел, более прочный.

R^2O^8 или RO^4. Форма очень редкая и мало известная по OsO^4.

В том обстоятельстве, что *кислотные гидраты* и соли с одним атомом элемента во всех высших формах *содержат не более четырех атомов кислорода*, как и высшая соляная форма RO^4, видно, что образованием солеобразных окислов управляет некоторое общее начало, которое всего проще искать в коренных свойствах кислорода. Гидрат окисла RO^2 в высшей форме есть



$$RO^2 2H^2O = RH^4O^4 = R(HO)^4.$$

Таков, например, гидрат кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвечающие, $Si(MoO)^4$. Окисел R^2O^5 отве[845]чает гидрату $R^2O^5 3H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$. Такова ортофосфорная кислота RH^3O^4. Гидрат окисла RO^3 есть $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$, напр. серная кислота. Гидрат, отвечающий R^2O^7, есть, очевидно, $RHO^4 = RO^3(OH)$, напр. хлорная кислота. Здесь, кроме содержания O^4, должно заметить еще то, что *количество водорода в гидрате равно содержанию водорода в водородистом соединении*. Так, кремний дает SiH^4 и SiH^4O^4, фосфор PH^3 и PH^3O^4, сера SH^2 и SH^2O^4, хлор ClH и $ClHO^4$. Этим, если не объясняется, то по крайней мере связывается в стройную систему то обстоятельство, что элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут они удерживать водорода. Так, SiO^2 и SiH^4 суть высшие соединения кремния с водородом и кислородом. Таковы же CO^2 и CH^4. Здесь количества кислорода и водорода эквивалентны. Азот соединяется с большим количеством кислорода, образуя N^2O^5, где на атом азота приходится 2½ кислорода, но с меньшим количеством водорода в NH^3. Сумма эквивалентов водорода и кислорода, находящихся в соединении с атомом азота, в высших формах равна восьми. Так и в других элементах, соединяющихся с кислородом и водородом. Так, сера дает SO^3, следовательно на атом серы приходится шесть эквивалентов кислорода, а в SH^2 — два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же содержание Cl^2O^7 и ClH.

Те кислотные гидраты, в которых содержится на один атом кислотного элемента 4 атома кислорода и такое количество водорода, как в водородном

соединении элемента, заключающегося в кислоте, называются *ортокислотами*. Напр., PH^3O^4 есть ортофосфорная кислота, SH^2O^4 серная или ортосерная, таковые же $ClHO^4$ и т. п. Но, кроме таких гидратов, есть *мета-* и *пирокислоты* или гидраты. Они происходят из нормальных отнятием части воды; по этой причине их можно считать неполными или полугидратами и потому их иногда называют ангидрокислотами. Напр., из SiO^4H^4 могут образоваться и действительно образуются гидраты: SiH^2O^3, $Si^2H^2O^5$ и целый ряд других. Из PH^3O^4 происходят PHO^3, $P^2H^4O^7$ — мета- и пирофосфорные кислоты. Серной кислоте SH^2O^4 отвечает пирогидрат $S^2H^2O^7$. Это так называемая дымящаяся, или нордгаузенская серная кислота. Обыкновенная азотная кислота NHO^3 есть метакислота, составленная как PHO^3, потому что ортокислота должна иметь состав NH^3O^4. Как может отниматься вода от высшего гидрата, так может теряться и кислород. Получаются низшие гидраты. И если они равны нормальному гидрату без кислорода, то есть содержат такое же количество водорода, как в водородистом соединении, то образуют обыкновенно все переходные ступени между этим водородистым соединением и ортокислотою. Напр., мы видели такой случай для хлора в ряде его кислот: HCl, HClO, $HClO^2$, $HClO^3$ и $HClO^4$. Такие же ряды мы узнаем для фосфора PH^3, PH^3O, PH^3O^2, PH^3O^5, PH^3O^4, серы SH^2, SHO^2(?), SH^2O^2, SH^2O^3, SH^2O^4. [846] Такие ряды представляют вообще *нормальные соединения*. Их 5-ть. Некоторые из них не суть кислоты в обычном смысле, напр. PH^3, PH^3O, а если они имеют этот характер, то называются нормальными кислотами.

Что касается до гидратов, образуемых низшими формами R^2O, RO, R^2O^3, то они обладают свойствами щелочными, более или менее ясно высказанными, и в обычных своих солеобразных соединениях не представляют состава нормальных и ортогидратов, а приближаются к неполному гидрату. Так, едкий натр имеет состав NaHO, а отвечающий ему нормальный гидрат должен иметь состав NaH^7O^4. Таков, или вероятно * таков, состав кристаллического гидрата натрия. Подобный же состав, то есть с 4-мя атомами кислорода, представляют и многие взаимные соединения основных окислов, напр. шпинель $MgAl^2O^4$, магнитный железняк Fe^3O^4 и др. Здесь должно видеть одну из тех многочисленных связей, какие существуют между гидратной водою и водою кристаллизационной, но этот вопрос мы будем рассматривать еще неоднократно, а потому теперь над ним не останавливаемся.

Из предшествующего видны не только та правильность и простота, которые управляют образованием и свойствами всех окислов и

* Судя по анализам, состав кристаллич. гидрата едкого натра ближе подходит к формуле $2NaHO7H^2O$, чем к $NaHO3H^2O$, но гигроскопичность этого вещества, может быть, составляет причину содержания избытка воды.

облегчают обладание сведениями о всяких соединениях элементов, но и новое точное средство для познания о сходстве элементов, подобное изоморфизму. Сходственные элементы дают сходственные формы соединений, как высших, так и низших. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходных как по физическим, так и по химическим свойствам, то причину этого не следует еще искать в сходстве серы с углеродом; она лежит в том тождестве формы соединения, в котором являются оба окисла RX^4, и в том влиянии большой массы кислорода, которое он всегда оказывает на свойства своих соединений. Действительно, между углеродом и серою сходства мало, как видно не только из того, что CO^2 есть высшая форма окисления, а SO^2 имеет способность окисляться далее в SO^3, но также из всех других соединений, напр. SH^2 и CH^4, SCl^2 и CCl^4 и т. п., вовсе не сходных ни по форме, ни по химическим свойствам. Сходные между собою галоиды дают и низшие и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. Давно известно много таких групп сходных элементов. Так, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что все понятия о сходстве и подобии всегда [847] будут относительны и резкости или точности не представляют. Конечно, там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанным на признаках кажущихся, не резких и лишенных точности. Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атомов или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические единицы. А по смыслу всех наших физико-химических сведений, масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства материи, потому что все они определяются подобными же условиями или такими же

силами, какие действуют в тяготении; оно же прямо пропорционально массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов и атомными их весами.

Такова основная мысль, заставляющая *расположить все элементы по величине их атомного веса*. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов. Примеры этому мы уже знаем:

Галоиды:	F = 19;	Cl = 35,5;	Br = 80;	J = 127
Щел. метал.:	Na = 23;	K = 39;	Rb = 85;	Cs = 133
Щел.-зем. мет.:	Mg = 24;	Ca = 40;	Sr = 87;	Ba = 137

В этих трех группах видна сущность дела. Галоиды обладают атомными весами, меньшими, чем щелочные металлы, а эти последние — меньшими, чем щелочноземельные. Атомный вес азота менее, чем фтора, и аналоги азота: P, As, Sb имеют вес меньший, чем галоиды. А потому если все элементы расположить по величине их атомного веса, то получится *периодическое повторение свойств*. Это выражается *законом периодичности*; **свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости** (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) **от величины атомных весов элементов.** В соответствие этому закону и составлена та *периодическая система элементов*, которая помещена в самом начале (после предисловия) этого сочинения. Ей дано расположение, соответствующее 8-ми формам окислов, указанным на предшествующих страницах, и те элементы, которые дают высшие окислы R^2O и, следовательно, соли RX, образуют I группу и т. д., а элементы всех групп, наиболее близкие по атомным весам, расположены в ряды от 1-го до 12-го. Четные и нечетные ряды одинаковых групп представляют одинаковые формы, но по [848] свойствам различаются, а потому два ряда, рядом стоящие, один четный, другой нечетный, например ряды 3-й и 4-й, образуют период. Следовательно, элементы 4-го, 6-го, 8-го, 10-го и 12-го или 3-го, 5-го, 7-го, 9-го и 11-го рядов образуют аналоги, такие, как галоиды, щелочные металлы и проч. Совокупность двух рядов, четного и рядом

стоящего нечетного, дает, таким образом, один *период*. Таких периодов, очевидно, 6, если все элементы располагаются в 12 рядов. Элементы двух первых рядов, обладающих наименьшими атомными весами, вследствие этого самого обстоятельства *, хотя имеют общие свойства группы, но при этом и много особых, нередко резко выраженных свойств. Так, фтор (2-й ряд, VII группы), как мы знаем, отличается многим от других галоидов, литий (1—2) от щелочных металлов и т. д. Эти легчайшие элементы можно назвать *типическими*. Сюда относятся H, Li, Be, B, C, N, O, F. В прилагаемой таблице расположены все остальные элементы не по группам и рядам, как в таблице, помещенной в начале сочинения, а по периодам. Величины атомных весов не даны в прилагаемой таблице, для того чтобы иметь возможность уместить все элементы периода в одну строку. Эти атомные веса даны в начальной таблице:

Четные ряды

										Na.	Mg.	Al.	Si.	P.	S.	Cl.
K.	Ca.	?.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu. . .	Zn.	Ga.	?.	As.	Se.	Br.
Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	?.	Ru.	Rh.	Pd.	Ag. . .	Cd.	Jn.	Sn.	Sb.	Te.	J.
Cs.	Ba.	La.	Ce.	—	—	—	—	—	—	— —	—	—	—	—	—	—
—	—	Er.	?.	Ta.	W.	?.	Os.	Ir.	Pt.	Au. . .	Hg.	Tl.	Pb.	Bi	—	—
—	—	—	Th.	?.	U.											

Нечетные ряды

Такая же степень сходства, какую знаем между K, Rb и Cs, или Cl, Br и J, или Ca, Sr и Ba, существует и между элементами других вертикальных столбцов. Так, напр., Zn, Cd и Hg, описываемые в следующей главе, представляют ближайшие аналоги магния. По этой периодической системе располагаем и дальнейшее знакомство с элементами.

Относительно общих свойств элементов, рассматриваемых в периодической системе, необходимо заметить еще следующее:

1) Формы высших *кислородных соединений* вообще определяются группою: первая группа дает R^2O, вторая R^2O^2 или RO, третья R^2O^3 и т. д. Форм окислов восемь, а потому в одном периоде, заключающем 17 элементов, одни и те же

* Это подобно тому, что в ряду гомологов C^nH^{2m} первые члены, где наименее углерода, хотя имеют общие свойства гомологов, но всегда и некоторые более резкие особенности, как это видно при знакомстве с органическими соединениями.

формы окислов встречаются двукратно. Напр., в периоде, начинающемся с K, окислы [849] состава RO образуют Ca и Zn, окислы R^2O^3 дают Y и Ga, состава RO^3 — Mo и Te и т. д. Окислы четных рядов, конечно при том же составе, вообще обладают основными свойствами в большей мере, чем окислы нечетных рядов. А этим последним преимущественно свойствен кислотный характер. Притом кислотный характер свойствен преимущественно легчайшим элементам, основной — тяжелейшим. Оттого между легчайшими (типическими) элементами преобладают такие, которые дают кислоты, особенно в последних группах, а тяжелейшие элементы, даже в последних группах (напр., Th, U), имеют основной характер. Таким образом, основной и кислотный характеры высших окислов определяются: а) формою окисла, в) четным или нечетным рядом, в котором находится элемент и с) величиною его атома. Для низших окислов характер определяется по свойству высшего окисла и форме. Так, окисел мышьяка (гр. V, ряд 5) As^2O^5 есть резко кислотный, а в As^2O^3 кислотные свойства менее развиты.

2) *Водородистые соединения* как летучие или газообразные вещества, которым свойственны реакции, подобные HCl, H^2O, H^3N и H^4C, образуются только элементами нечетных рядов и высших групп, дающих окислы состава R^2O^7, RO^3, R^2O^5 и RO^2. Если элементы четных рядов дают водородистые соединения, то они, как K^2H, легко разлагаются, нелетучи, обладают совершенно иным характером (металлическим), чем обычные водородистые соединения.

3) Если элемент дает водородное соединение RX^n, то он образует *металлоорганическое соединение* того же состава, где $X{=}C^nH^{2n+1}$, т. е. X есть остаток предельного углеводорода. Элементы нечетных рядов, не способные давать водородистые соединения и образующие окислы формы RX, RX^2, RX^3, также дают металлоорганические соединения этой формы, свойственной высшему окислу. Так, цинк образует окись ZnO, соли ZnX^2 и цинк-этил $Zn(C^2H^5)^2$. Элементы четных рядов, по-видимому, вовсе не дают металлоорганических соединений, по крайней мере все усилия для получения были до сих пор напрасны, напр. для титана, циркония и железа.

4) Величина атомного веса элементов, относящихся к соседним периодам, различается примерно на 45, напр. K—Rb, Cr—Mo, Br—J. Только элементы типического ряда имеют меньший атомный вес. Между атомными весами Li и K разность =32, у Ca—Be=31, у Na—Li=16, у Si—C=16, S—O=16, Cl—F=16. Разность, равная 16-ти, часто повторяется, однако, и у более тяжелых элементов, напр. K—Na, Ca—Mg, хотя по мере возрастания атомных весов элементы одной группы из двух соседних рядов имеют обыкновенно большую разность (20=Ti—Si=V—P=Cr—S=Mn—Cl=Nb—As и т. п.), пока в самых тяжелых элементах достигает, по-видимому, наибольшей величины, напр. у Th—Pb= 234—207 =27, Bi—Ta=208—180=28, Ba—Cd=137—112=25 и т. п. Зато при этом и различие элементов четных и нечетных рядов возрастает. Действительно, различия Na и K, Mg и Ca, Si и Ti менее резки, чем Pb и Th, Ta и Bi, Cd и Ba

и т. п. Таким образом, хотя и неясно, но даже в величине разности атомных весов аналогов замечается связь с изменением свойств.

5) Каждый элемент по периодической системе имеет место, оп[850]ределяемое группою (означаем римскою цифрою) и рядом (цифра арабская), в которых находится. Они указывают величину атомного веса, аналогию, свойства и форму высшего окисла, водородного и др. соединений, словом — главные количественные и качественные признаки элемента, хотя затем и остается еще целый ряд подробностей или индивидуальностей, причину которых, по смыслу всего учения, лежащего в основе системы, должно искать в небольших разностях величины атомного веса. Если в некоторой группе находятся элементы: R_1, R_2, R_3 и в том ряде, где содержится один из этих элементов, напр. R_2, находится пред ним элемент Q_2, а после него элемент T_2, то свойства R_2 определятся по свойствам R_1, R_3, Q_2 и T_2. Так, напр., атомный вес $R_2=\frac{1}{4}(R_1+R_3+Q_2+T_2)$. Напр., селен находится в группе с серою S=32 и теллуром Te=125, а в 7-м ряде пред ним стоит As=75 и после него Br=80. Отсюда величина атомного веса селена$={}^1/_4(32+125+75+80)=78$, как это есть в действительности. Так можно определить и другие свойства селена, если бы они не были известны. Напр., As образует H^3As, Br дает HBr; очевидно, что селен, между ними находящийся, должен образовать H^2Se, со свойствами, средними между H^3As и HBr. Самые физические свойства селена и его соединений, не говоря уже об их составе, определенном группою, могут быть с большою близостью к действительности определены по свойствам S, As, Br, Te и их соединений. *Таким образом, есть возможность предугадать свойства не известных еще элементов* Так например, на месте IV—5, то есть в 4-ой группе и 5-м ряде, не достает элемента, то есть свойства ни одного из известных элементов этому месту не удовлетворяют. Такие неизвестные элементы можно назвать по имени предшествующего известного элемента той же группы, прибавив предварительно слог *эка*, что значит по-санскритски **один**. Элемент IV—5 следует за IV—3, и это место занято Si, кремнием или силицием, а потому неизвестный элемент назовем экакремнием или экасилицием и означим Es. Вот свойства, которые должен иметь этот элемент, находя их на основании известных свойств Si, Sn, Zn, As. Атомный вес близок к 72, высшая окись EsO^2, низшая EsO, соединения обычной формы EsX^4, мало прочные низшие состава EsX^2. Судя по свойствам Zn, As, Si, Sn и их соединений, можно заключить далее, что Es даст летучие металлоорганические соединения, напр. $Es(CH^3)^4$, $Es(CH^3)^3Cl$, $Es(C^2H^5)^4$, кипящий около 160° и т. под., летучее и жидкое хлористое соединение $EsCl^4$, кипящее около 90°, уд. веса около 1,9 (объем около 113), что EsO^2 будет ангидридом слабой коллоидальной кислоты, что металлический Es будет довольно легко получаем из окиси и из K^2EsF^6 восстановлением, что EsS^2 будет в воде нерастворимо, но, вероятно, растворится в сернистом аммонии, что уд. вес Es будет около 5,5 (объем атома около 13, см. конец этой главы), что EsO^2 будет иметь плотность около 4,7 (об. около 22)

и т. д. Мы увидим при описании элементов III-ей группы, что свойства, подобным образом найденные для экаалюминия El=III—5=68, оправдались действительностию, когда после того был найден металл, названный галлием.

6) Так как истинный закон природы есть только такой, для которого нет никаких исключений, то периодическая зависимость свойств и атомных весов элементов дает *новое средство опре*[851]*делять вес атома* мало исследованных, но известных уже элементов, которым придавали атомные веса без всякого точного основания и для которых другие средства определения величины атомного веса еще не могли быть приложены. В то время (1869 г.), когда предложена была мною периодическая системе элементов, было немало таких. Получилась возможность узнать истинные атомные их веса, что оправдалось дальнейшими исследованиями. Сюда относятся индий, уран, церий, иттрий и др. В своем месте мы укажем основания, послужившие поводами для изменения величины атомного веса каждого из этих металлов, а теперь над примером индия покажем сущность приема. Эквивалент индия водороду в его единственной степени окисления есть 37,7, то есть если изобразить состав окиси индия, как состав воды, то In=37,7 и окись индия In^2O. За атомный вес индия, встречающегося с цинком, принимали двойной эквивалент, то есть считали индий двуэквивалентным элементом и In=2×37,7=75,4. Тогда индий должно было поместить во II-ую группу, дающую окислы состава RO, соли RX^2. Но тогда не оказывалось места для индия в системе элементов, потому что места II—5=Zn=65 и II—6=Sr=87 были заняты элементами, уже известными, и элемент с атомным весом 75 не мог быть, по периодической системе элементов, двуэквивалентным. Поместить индий на свободные места 5-го ряда, напр. IV—5=Es=72, не было возможности, потому что у элемента IV группы эквивалент был бы совершенно иной, чем у индия. Элемент IV—5=72 должен иметь эквивалент 18, потому что его высшая форма есть RO^2, и индий, как оказалось, выше не окисляется. А потому, приняв In за 2-эквивалентный металл, ему нет места в системе. Так как ни плотность паров (соединения индия мало летучи), ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизм (соли индия очень трудно кристаллизуются) соединений индия не были известны, то не было основания придавать индию значения двуэквивалентного металла. А потому можно было считать его за 3-х, 4-х и т. д. эквивалентный. Считая его 3-эквивалентным, должно были принять In=3×37,7=113. Тогда окиси должно было придать состав In^2O^3, как глинозему, а солям индия состав InX^3. При этом тотчас открывалось индию место в системе, а именно в III-ей группе, в 7-м ряде, между Cd=112 и Sn=118. Все свойства, наблюденные у индия, отвечают этому месту; напр., плотности Cd=8,6, In=7,4, Sn=7,2; основные свойства окисей CdO, In^2O^3, SnO^2 последовательно изменяются, так что свойства In^2O^3 занимают среднее место между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^2 и Sn^2O^4. Принадлежность индия к III группе подтвердилась определением теплоемкости металла, сделанным независимо Бунзеном и мною, а также

тем, что индий дает квасцы, как и алюминий, принадлежащий к этой же группе.

7) Сущность того учения, которое вызывает периодическую систему элементов, состоит в общем физико-механическом начале, признающем соответствие, превращаемость и эквивалентность всяких сил природы, сохранение живой силы или движения, подобное тому сохранению, которое представляет материя. Химические силы поэтому не только превращаются в другие, но, как и всякие другие силы, находятся в известной к ним зависимости. Масса вещества есть величина, от которой находится в прямой зависимости тяготение, притяжение и много иных сил. Нельзя же думать, [852] что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается, потому что свойства простых и сложных тел определяются массами элементов, их образующих. Вес частицы или ее масса, как это мы видели в главах X и XIV, определяют многие свойства частиц, независимо от их свойств. Так CO и N^2, два газа одного веса частицы, и много их свойств (плотность, теплоемкость и т. п.) одинаковы или почти одинаковы. Разности, зависящие от природы вещества, играют второстепенную роль, составляют величины другого порядка. Так и свойства атомов определяются преимущественно их массою, весом. Только здесь есть особенность в зависимости свойств от массы, эта *зависимость определяется периодическою системою.* По мере возрастания массы сперва свойства последовательно и правильно изменяются, а потом возвращаются к первоначальным и опять начинается новый, подобный прежнему, период изменения свойств. Тем не менее здесь, как и в других случаях, малое изменение массы атома влечет обыкновенно малое изменение свойств, определяет различия второго порядка. Атомные веса кобальта и никкеля, Rh, Ru и Pd, Os, Ir и Pt очень близки между собою, но и свойства их очень близки, различия, если можно так выразиться, трудно уловимы. А если свойства атомов составляют функцию их веса, то множество понятий, более или менее укрепившихся в химии, должны претерпеть изменение, развиться и обработаться в смысле этого вывода, потому что обычное представление о химических элементах состоит в том, что атомы их так самостоятельны и самобытны, sui generis, что они не превращаются друг в друга и каждый оказывает свое самостоятельное влияние, *его природою* определяемое. Вместо этого понятия о природе элементов должно теперь поставить понятие о *его массе* и, следовательно, необходимо рассматривать не влияние элемента, самого по себе взятого, а его влияние сравнивать, с одной стороны, с влиянием элементов, близких по массе, и, с другой стороны, с элементами, относящимися к той же группе, но к другому периоду. Тогда многие химические выводы приобретают новый смысл и значение, замечается правильность там, где без того она ускользнула бы от внимания. Это видно особенно ясно над физическими свойствами, из которых одно — плотность в твердом виде — мы далее вслед затем рассматриваем с некоторой подробностью. А теперь упомянем вкратце о двух работах —

Потылицина и Густавсона (см. Журнал Русского Химического Общества) над двойными разложениями, показывающими ясную зависимость хода разложения не от каких-либо неизвестных особенностей элементов (от сродств и т. п.), а от их массы и места в системе. Известно (гл. XXII), что хлор вытесняет из металлических соединений бром, но, конечно, может идти и обратное вытеснение. Если нагревать какой-либо хлористый металл в запаянной трубке с парами брома то последний вытесняет часть хлора, становясь на его место. Количества вытесненного хлора, как показали исследования Потылицына (1875), зависят от температуры, количества взятого брома (с их увеличением увеличивается количество замещенного хлора) и от атомного веса взятого металла. Последняя зависимость такова, что, при прочих равных условиях, количества вытесненного хлора для сходных элементов одной и той же группы прямо пропорциональны атомным весам взятых элемен[853]тов. Напр., из NaCl (Na=23) вытесняется 7,16% хлора, из KCl (K=39) — 12,54%, из AgCl (Ag=108) — 33,34% или из $CaCl^2$ (Ca=40) — 3,2%, из $SrCl^2$ (Sr=87) — 6,64%, из $BaCl^2$ (Ba=137) — 98,6% и т. д. Что же касается до элементов различных групп, то для элементов с равными приблизительно атомными весами (рядом стоящих в системе) количества вытесненного хлора обратно пропорциональны квадратам атомности. Для двойных разложений между хлористыми и бромистыми соединениями замечается такая же зависимость результатов реакции от атомных весов элементов, входящих в эти соединения. Густавсон (1873) показал, что при нагревании в запаянной трубке сухого четырехбромистого углерода с сухими хлористыми соединениями различных элементов (например, BCl^3, $SiCl^4$, PCl^3, $SnCl^4$, $TiCl^4$, $AsCl^3$ и т. п.) тем более хлора замещается бромом, чем более атомный вес элемента, соединенного с хлором; при действии четыреххлористого углерода на бромистые соединения, бром замещается тем менее, чем больше атомный вес элемента, соединенного с бромом. Так, напр., нагревая в течение многих часов при 150—200° смесь $SiCl^4+CBr^4$, окончательно получается 12,5% хлора, замещенного бромом, и, по смыслу закона о пределе двойного разложения (гл. XXIII), при нагревании $SiBr^4+CCl^4$ заменяется 87,5%, то есть в обоих случаях получается система, в которой будет 100 частей хлора распределено так, что 12,5 частей его будет в соединении с C в виде CCl^4, и 87,5 частей хлора будут в виде $SiCl^4$ *. Если вместо $SiCl^4$ и $SiBr^4$ взять $SnCl^4$ и $SnBr^4$ и нагревать с CBr^4 и CCl^4, то в результате хлор распределится так, что 77,5% его будет в соединении CCl^4 и 22,5% в виде $SnCl^4$. Атомный же вес Sn=118, Si=28, следовательно, чем больше атомный вес элемента, тем большее количество брома замещает хлор, или тем меньшее количество элемента остается в соединении

* $SiCl^4$ разлагается водою, а CCl^4 нет, а потому количество их узнать и разделить легко.

с хлором. Атомный вес кремния в 4,3 раза менее, чем олова, количество хлора, остающегося в соединении с кремнием, в 3,9 раза более, чем с оловом.⊙

Между элементами, относительно их способности образовать прочные соединения и такие простые тела, которые легко реагируют, можно выделить несколько наиболее энергических и между ними отличить наиболее резкие металлы (щелочные) и наиболее ясные металлоиды (галоиды). Те и другие близки по атомным весам:

VI	VII	I	II
O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
S = 32	Cl = 35,5	K = 39	Ca = 40
Se = 75	Br = 80	Rb = 85	Sr = 87
Te = 125	J = 127	Cs = 133	Ba = 137

Атомные веса элементов изменяются довольно последовательно от H = 1 до U = 240, также последовательно изменяются и свойства, если взять другие места системы, кроме тех, в которых сопоставлены представители VII и I групп. Здесь при не[854]-большом изменении атомного веса, напр. от 35 до 39, свойства соединений, формы окисления и другие признаки резко переменяются: от галоидов переходим к щелочным металлам. Очевидно, что в пространстве между теми и другими происходит если не разрыв, то очень быстрое изменение той зависимости свойств от массы элементов, которая выражается всею периодическою системою элементов. А потому-то периоды удобнее всего начинать с этого места разрыва, как мы и делаем. ⊙ Все, кроме указанных, элементы обладают свойствами переходными, в иных преобладает основной характер щелочных металлов, в других кислотный — галоидов, ни тот, ни другой не высказываются в резкой мере, последовательно, с изменением атомного веса, и свойства переходят от основных к кислотным. Напр., в периоде K, Ca, —, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, —, As, Se, Br по краям — щелочной металл K и галоид Br, а в средине — элементы, дающие основания и кислоты. Те частности,

на которые должны при этом обратить внимание, мы станем рассматривать далее, знакомясь с промежуточными элементами, а теперь обратимся к рассмотрению, в смысле периодического закона, того свойства простых и сложных тел, в которых более всего выражена особенность таких энергических элементов, каковы уже известные нам галоиды и щелочные металлы. Дело в том, что для них, то есть *для энергических простых тел*, *объем атома*, или пространство, занимаемое атомами, или расстояние атомных центров, *больше*, *чем для всех прочих* (*менее энергических*) *простых тел*. Смысл этой особенности следующий: взаимное притяжение однородных атомов энергических элементов настолько мало, что расстояние их, в состоянии *твердых или жидких* простых тел, велико и доступ других атомов в массу таких простых тел легок, а потому они легко вступают во многие химические взаимодействия. Щелочные металлы между всеми другими — самые *легкие*. Их масса проницаема для других атомов. А потому они и реагируют легче, чем тяжелые металлы. То же относится до галоидов по отношению к металлоидам. Химические свойства при этом уподобляются чисто механическим. Легкий, как бы рыхлый металл уподобляется губке, всасывающей и могущей вмещать другие тела; тяжелый уподобляется плотной, нескважистой массе. Тогда по крайней мере два свойства: плотность и энергия (способность легко вступать в соединения, трудно разлагаемые) металлов ставятся во взаимную связь, перестают быть отрывочными данными наблюдения, становятся в число признаков, могущих вести к более полному пониманию причины различия в химических свойствах простых тел.

Чтобы составить себе в этом отношении более определенное [855] представление, необходимо ввести понятие об *удельном объеме*. Объемы тел относятся между собою, при одном и том же весе, обратно пропорционально удельным весам (т. е. чем плотнее тело, тем меньше его объем), а при разных весах — прямо пропорционально весам, а потому если P и P_1 суть веса, а d и d_1 суть плотности тел, то их объемы относятся как $\frac{P}{d} : \frac{P_1}{d_1}$, а потому,

желая сравнивать объемы, необходимо знать для каждого тела вес и плотность и частное из них подвергать сличению. Если мы при этом чрез P означим атомный вес, а чрез d плотность (в твердом или жидком состоянии), то чрез их разделение получим величину v, могущую служить для сравнения объемов, занимаемых атомами *. Такое частное v называется удельным объемом атома или просто — объемом атома. Вычисленные объемы атомов для простых тел приведены в таблице 1-й, где элементы расположены по порядку величины их атомных весов.

{*Табл. 1 см. на стр. 344 основного тома*}

[856] Таблица эта показывает, что энергические простые тела, такие, как Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Ba или S, Cl, Br, J, отличаются между своими соседями наибольшею величиною атомного объема, а такие мало деятельные простые тела, как алмаз, Si, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, сравнительно с ближайшими к ним, обладают наименьшим атомным объемом. Хотя вообще элементы с большим атомным весом дают и простые тела, более тяжелые, однако для одной группы вообще объем тяжелых больше, чем легких **, например Se, Te, или As, Sb, Bi, или Ca, Sr, Ba, или Cr, Mo, W, U. ⊙⊙

Для того чтобы выяснить отношения между объемами простых тел и их соединений, мы приводим 2-ую таблицу, в которой даны плотности и объемы окислов большинства элементов, располагая их в том же порядке (по вели-

* Сам атом может быть и мал, и вероятно даже очень мал, но принадлежащий ему объем велик, если атомы значительно удалены. Правильнее делать сличения для частиц, но для металлов мало известны веса частиц, притом ртуть и кадмий в частице заключают по одному атому. Так как объемы частиц паров и газов одинаковы, то в данном их объеме находится одинаковое число частиц и центры их одинаково удалены между собою.

** Объем тела, по смыслу атомного учения, должно представить состоящим из телесных атомов и пространства, их разделяющего, а потому объем тела есть сумма двух величин. Можно думать, что у тех простых тел, которые имеют большой атомный вес, и объем самых атомов велик, а пространство между атомами мало.

чине атомного веса элементов), как и простые тела, и пользуясь для того таблицами уд. весов, данными в моем сочинении «Удельные объемы» 1856 г. и Clarke. The constants of nature. Part. I (1873) и First supplement to part I (1876). Washington. Оттуда же взяты и многие другие числа. Для удобства сравнения объемы окислов даны, считая в них по одному атому элемента, соединенного с кислородом. Например, плотность $Fe^2O^3 = 5,2$, вес $Fe^2O^3 = 160$; объем $Fe^2O^3 = 160: 5,2 = 30,8$, а дан объем $1/2\ Fe^2O^3 = 15,4$. Отсюда тотчас видно, зная, что объем $Fe = 7,2$, что при образовании окиси железа 7,2 объема железа дают 15,4 объема окиси.

Сличая числа 1-й и 2-й таблицы, видим, что такие элементы, как Na K, Mg, Ca, Sr и Ba, *дают окислы, занимающие меньший объем, чем щелочной или щелочноземельный металл, в них содержащийся.* Например, 14 объемов магния дают 11 объемов магнезии, 37 объемов бария дают 28 объемов BaO и 34 объема BaO^2. Значит, что при образовании этих окислов атомы металла стягиваются, сближаются помещающимися между ними атомами кислорода. Такие металлы, как Al, Zr, церитовые и немногие другие, вмещая в себе атомы кислорода, то есть окисляясь, почти не изменяют своего первоначального объема. Остальные, особенно так называемые тяжелые металлы, как Fe, Cu, Ag, Pb, Sn, а также и металлоиды, соединяясь с кислородом, увеличиваются в объеме. Так, например, 15 объемов серы дают около 40 объемов SO^2 или SO^3, 7 объемов железа — 15 объемов окиси, 18 объемов свинца — 26 объемов окиси или 27 объемов перекиси. Приращение объема, отвечающее прибавке кислорода, таким образом, бывает или отрицательное или с различною положительною величиною. В первом случае получаются очень прочные окислы, даже водородом не восстановляемые и притом основные, во втором — с различною степенью непостоянства и разлагаемости. 26 объемов иода дают 37 объемов иодноватого ангидрида J^2O^5, следовательно здесь каждому атому кислорода отвечает приращение объема, равное $\frac{37-26}{2\ 1/2} = 4,4$; 10 объемов серебра дают 16 объемов окиси, следовательно [857] здесь атом кислорода дает приращение = 12-ти объемам; 12 объемов кремния дают 23 объема кремнезема, а потому здесь атому кислорода отвечает объем 5,5.

{*Табл. 2 см. на стр. 345 основного тома*}

Так и в других случаях. Обратим внимание на одинаковость объемов Na^2O и Mg^2O^2; K^2O и Ca^2O^2; Cu^2O, Cu^2O^2 и Zn^2O^2; Sr^2O^2, Y^2O^3 и Zr^2O^4; Ba^2O^2, La^2O^3 и Ce^2O^4 и тому подобных, рядом стоящих в системе окислов, несмотря на разность объемов металлов, в них содержащихся, и на различие в содержании кислорода. Окислы, за ними следующие, высших форм, представляют последовательное увеличение объема по мере увеличения атомного веса

и количества кислорода. Окислы состава R^2O^6 (например, SO^3, CrO^3, WO^3) представляют уже весьма большой объем ($S^2O^6 = 82$, $Cr^2O^6 = 74$, $W^2O^6 = 64$). Таким образом, есть ясно види[858|мая правильность в изменении объемов всех окислов, расположенных по периодической системе элементов. Это дает возможность вычислить вперед плотность неизвестных окислов. Так, например, судя по тому, что объем $Cd^2O^2 = 32$, а $Sn^2O^4 = 44$, можно ждать для In^2O^3 объема 38 ($d = 7{,}2$), потому что последняя окись во всех отношениях стоит в средине между двумя первыми. Должно одно заметить, что для плотностей окислов, как тел большею частию порошковатых, наблюдаются часто в действительности большие различия, зависящие от степени кристаллизации и вообще физического, а иногда и химического видоизменения. Так, SiO^2 имеет, как узнаем далее, плотность или 2,6 или 2,2.

Не вдаваясь, по краткости сочинения, в другие подробности, заметим сверх сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях * составляло предмет довольно большого числа исследований, но они привели до сих пор к немногим только обобщениям; некоторые из них я вкратце перечислю здесь **.

1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц.

2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы.

3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается в большом числе случаев сжатие, то есть сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел.

4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях.

5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, т. е. сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел.

---

* Предполагая атомы распределенными в пространстве совершенно равномерно, получим, что расстояния атомов относятся как кубические корни из удельных объемов. Притяжение или сцепление атомов должно считать пропорциональным некоторой степени их массы и обратно пропорциональным некоторой степени расстояний. Все эти понятия, однако, усложняются представлением о частицах.

** Подробности исторической и критической части помещены в моем сочинении «Удельные объемы», напечатанном (I часть) в Горном журнале за 1856 год. Часть дальнейших моих выводов помещена в отчетах Академии за 1858 год, часть не публикована.

6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения — можно.

7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba, так же как замена SO^4 посредством Cl^2, почти не меняет объема, а чрез замену Na — K объем увеличивается, чрез замену H^2—Li^2, Ċu, Mg объем уменьшается.

8) Объемы в твердом и жидком состояниях Копп неосновательно и без всякого повода сравнивает при так называемых соответственных температурах, то есть таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов *.

[859] 9) Персо, Шродер, Ловиг, Плейфр и Джуль, Бодримон, Эймбродт и за ними многие другие напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел, полагая, что законы Гей-Люссака, справедливые для газов, применимы для твердых и жидких тел. Здесь должно ждать гораздо более сложных законов, чем для газов и паров.

10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел A^n и A^m. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях относятся почти$=n : m$, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего. Так, в ряду C^nH^{2n} низшие гомологи легче высших **.

11) Нельзя думать, что сумма объемов элементов равна объему их

---

* Здесь говорится о крупных, если так можно выразиться, общих законах; для получения частных, детальных законов будет необходимо сделать поправки, [859] род которых нам ныне неизвестен. Закон равенства объемов частиц паров и газов также не точен в подробностях; в него должно будет со временем ввести поправки, как в законы Гей-Люссака, Дальтона, Мариотта, Дюлонга и Пти и другие; тем не менее эти законы справедливы. Такие общие законы должно рассматривать как пределы, к коим стремятся приблизиться истинные законы, это суть первые члены алгебраических строк, остальные части которых (а потому и суммы или самые законы) неизвестны. Зависит это от того, что влияние разных причин, определяющих явление, весьма неравномерно. Некоторые причины оказывают преобладающее влияние, другие участвуют в определении явления, но их влияние невелико.

** Удельный объем этих гомологов зависимости от n при 0° очень близко выражается формулою $29{,}0+n15{,}3$, например амилен C^5H^{10}, $n=5$, объем вычисляется 105,5, а по наблюдению при 0°, удельный вес=0,665, объем 105,3; для октилена C^8H^6 $n=8$, вычисленный и наблюденный объем=151,4. Если бы удельный объем был независим от сжатия, а только от состава (как и полагает Копп), то выражение было бы проще$=n\,.\,a$, где a постоянная величина. В сущности, выражение объема, конечно, еще сложнее: $= a+nb+n^2c+ \ldots$

соединения *, потому что при соединении замечается часто сжатие (см. выше), иногда столь значительное, что объем соединения меньше объема одного из элементов. Мы уже знаем, что окиси легких металлов, например Mg, имеют меньший объем, чем металлы, водная же окись Mg — уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (37) больший, чем прочная водная окись (удельный вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция ** более объема металла, за исключением одного фтористого кальция, особые свойства которого это достаточно оправдывают. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений, как AgJ (d=5,7) и HgJ^2 (d=6,2, объемы соединений: 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так, сумма объемов Ag+J=36, а объем AgJ=41. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов K+J=71 с объемом KJ, который равен 54, потому что плотность= =3,06. После этого, конечно, нельзя и думать о том, чтобы прямо по объему составных начал судить об объеме соединений. Однако при образовании аналогических соединений объемы изменяются часто аналогически, а потому часто разность объемов (**модуль** см. гл. X) соответственных соединений двух элементов (см. 7) остается постоянною.

[860] 12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические или почти механические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то больше, то меньше начального, что и согласно с теми особенностями, которые замечаются при таких соединениях, как мы рассматривали при растворах.

Очевидно, что плотность определяется силами, присущими атомам и частицам, температурою и строением, а потому частичная механика должна почерпнуть из сведений об объемах многие свои построения. Вообще изучение физических свойств химических соединений должно со временем занять важное место в ряду физико-химических знаний, а потому считаю еще раз не лишним указать на эту область знаний, как на такую, которая обещает много нового и потому достойна особого внимания молодых научных сил. Поныне собрание сведений о свойствах тел, например о их плотностях в связи с составом, еще нельзя считать ни настолько полным, ни достаточно

* Копп и др. допускают это особенно часто в применении к соединениям углерода. Это развито в моей Органической химии, стр. 56 (2-е издание).

** Удельный вес соединений магния больше, чем таких же соединений кальция, как и для металлов. Отношение опять то же, как между Na и K.

систематическим, чтобы нельзя было ждать при первом приступе к работе интересных и новых результатов, если собрание данных будет направлено к решению многих представляющихся задач.

Выводы. Для суждения о сходстве и различии элементов важнейшие признаки суть такие измеримые, как кристаллическая форма, плотность, атомный вес и формы соединений.

Сходственно составленные соединения (принимая во внимание кристаллизационную воду), образованные элементами, близкими по свойствам, часто имеют близкие кристаллические формы. Это — изоморфизм.

Изоморфные соединения, сверх того, могут выделяться в одном кристалле, образуя или определенные соединения (например, $MgCa(CO^3)^2$ между доломитами) или изоморфные смеси во всевозможных пропорциях, как это часто замечается в природе и получается искусственно.

Судя по изоморфизму $RSO^4 7H^2O$, или RCO^3, или $RK^2(SO^4)^2 6H^2O$, где R=Mg, Zn, Mn, Fe и пр., многие металлы представляют большое сходство с магнием. По изоморфизму железных и глиноземных квасцов установлен атомный вес алюминия.

Сходство форм наступает, однако, иногда и без одинаковости атомного состава. Это гомеоморфизм.

При известном изменении состава, например при замене одного элемента другим, совершается часто определенное изменение части кристаллической формы и сохранение других частей. Это параморфизм, гемиморфизм, морфотропия.

Основных форм, в которых атомы сочетаются в частицы, немного. Важнейших 8 : RX^n, где n изменяется от 1 до 8. Формы окислов суть:



$$R^2O,\ RO,\ R^2O^3,\ RO^2,\ R^2O^5,\ RO^3,\ R^2O^7,\ RO^4.$$

Две первые формы основные, последние кислотные, R^2O^3 и RO^2 промежуточные.

Элемент, образующий высший окисел R^2O^n, может давать и низшие, а летучие водородные соединения дают только элементы, образующие высшие окислы от RO^2 до R^2O^7.

По мере возрастания в элементе способности соединяться с боль[861]шим количеством кислорода, уменьшается способность соединяться с водородом.

Водородных форм с одним атомом элементов четыре:



$$RH^4,\ RH^3,\ RH^2 \text{ и } RH.$$

Нормальные гидраты содержат столько же водорода, как и водородистые соединения RH^n того же элемента, и в них количество кислорода возрастает не более как до 4 атомов: RH^nO^4.

Располагая элементы по величине их атомного веса, замечается, что свойства повторяются.

Периодический закон: свойства простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от величины атомного веса входящих элементов.

На этом основана периодическая система элементов, отвечающая аналогиям, формам соединений и свойствам простых и сложных тел. Она дает возможность исправлять величины атомных весов мало исследованных элементов (индий, церий, уран), предугадывать существование и свойства неоткрытых еще элементов (галлий = экаалюминию) и т. п.

Разделяя химический вес (атома, частицы) на плотность, получаются удельные объемы или объемы химически действующих тел.

Такие энергические простые тела, как легкие щелочные металлы и галоиды, обладают между всеми простыми телами наибольшим удельным объемом атома в твердом или жидком состоянии, а такие трудно действующие простые тела, как Pt, Au, Ag, — наименьшим, что дает повод думать о легкой проницаемости первых и трудной — вторых для посторонних атомов. Это подтверждается тем, что легкие щелочные металлы, образуя окислы, дают объем меньший, чем объем металла. У других элементов прибавка кислорода и иных элементов всегда увеличивает обьем.

Учение об кристаллических формах, о удельных объемах и о связи свойств с атомным весом должно составить основание частичной (молекулярной) механики, а потому эти области знания требуют дальнейшего систематического накопления фактических данных и теоретических исследований.

(«Основы химии», изд. 3, ч. 2, СПб., 1877, стр. 829—861)

3q

{ОТКРЫТИЕ ГАЛЛИЯ. ОБ ЭЛЕМЕНТАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И VIII ГРУППЫ}

Из 31 главы

Галлий, индий, таллий, церитовые и гадолинитовые металлы

[925] По периодической системе элементов (см. табл. в предисловии и гл. XXVII) в каждой группе элементов, дающих соединения дан[926]ного, высшего типа RX^n, должно отличить элементы четных

и нечетных рядов. Так во II-й группе между четными мы видели Be, Ca, Sr, Ba, а между нечетными Mg, Zn, Cd, Hg. Так и в III-й группе, куда принадлежит бор и алюминий, должно ждать их аналогов, дающих окись R^2O^3, соединения типа RX^3, как между четными, так и между нечетными. Алюминий следует в третьем ряде за магнием, а потому его ближайшие аналоги должны иметь свойства и атомные веса, близкие к Zn, Cd и Hg. Такие металлы III-й группы суть *галлий*, *иноий* и *таллий*. Все три так редки в природе, что только деликатными приемами спектральных исследований была возможность их открыть. Это уже показывает, что они отчасти летучи, как и следует ждать от ближайших соседей, столь летучих Zn, Cd и Hg. Подобно им, в In, Ga и Tl свойства тяжелых металлов, разлагаемость соединений и т. п. возрастает по мере увеличения атомного веса.

За цинком, имеющим атомный вес 65, в III-й группе должно ждать элемента с атомным весом около 68. Он будет в группе Al и, следовательно, дает соединения R^2O^3, RCl^3, $R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходные с глиноземными. Его окись должна легче восстановляться в металл, чем глинозем, подобно тому как ZnO восстановляется легче MgO. Окись R^2O^3 должна иметь слабые, но ясно выраженные свойства, более резкие, чем у глинозема. Металл, восстановленный из окиси, должен иметь объем атома, больший, чем у Zn, потому что в 5 ряде, идя от Zn к Br, объем возрастает. А как у Zn объем=9,3, у As=13,2, то для нашего металла должно ждать объема, близкого к 11,5. Это видно из того еще, что объем Al=10,5, In=15,5, а наш металл в III-й группе помещается между Al и In. Если объем = 11,5, то при атомном весе около 68 плотность будет близка к 5,9. Большая летучесть Zn, чем Mg, дает право думать, что искомый металл будет летучее Al, а потому можно было надеяться открыть его путем спектральных исследований.

Такие свойства указаны были мною для аналога алюминия в 1871 году, и я предварительно назвал его (см. гл. 27) *экаалюминием*. В 1875 году Лекок де-Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиринейской цинковой обманке

(из Пьеррефона) нашел новый металл. Он узнал его особенность и отличие от цинка, кадмия, индия и др. спутников цинка при помощи спектроскопических исследований (см. гл. 24) и получил в отдельности только несколько долей миллиграмма. Отделен он был от цинка сероводородом, потому что осаждается им из раствора раньше цинка. Далее указано было только, что углебари[927]товая соль осаждает окись из солей (глинозем, как известно, также осаждается). Открытый металл Лекок де-Буабодран назвал *галлием.* Так как от экаалюминия и должно было ждать таких же свойств, какие наблюдены над галлием, то я и это тотчас за тем и указал в записках парижской академии наук. Все дальнейшие наблюдения Лекок де-Буабодрана это подтвердили. Началом служило то, что тотчас вслед за тем он получил галлиевые квасцы, а наиболее веским доказательством послужило то обстоятельство, что плотность галлия сперва была найдена иная, чем вышеуказанная теоретическая, а потому, когда металл был тщательно очищен от натрия (служившего восстановителем), она оказалась как раз=5,9, такой, какую должно было ждать для аналога алюминия — экаалюминия или галлия. Этим подтвердилась общность и применимость периодической системы элементов. Должно заметить, что до нее мы не имели никаких способов узнавать свойства и предсказывать существование неоткрытых элементов.

Для галлия остается еще сделать многое. Даже эквивалент его (в хлористом соединении должно ждать 39% металла, эквивалент должен быть близок к 22,5) ни разу еще не был определен, а потому нет уверенности во многих его свойствах.

Гораздо лучше исследован тот элемент алюминиевой группы, который следует за Cd. Это есть *индий* In. . . Придав окиси индия формулу In^2O^3 (In=113), все его свойства становились в ряд, как показано в гл. 27-й ...

[931] Галлий, индий и талий принадлежат к нечетным рядам, а как во II-й, так и в III группе должно ждать элементов четных рядов, отвечающих из II-й группы Ca, Sr, Ba. Элементы эти должны в окислах R^2O^3 быть основаниями более резкими, чем глинозем, подобно тому как Ca, Sr, Ba дают основания более энергические,

чем магнезия. Такими элементами представляются *иттрий* и *эрбий*, являющиеся в шведском минерале гадолините, а потому и называемые гадолинитами. Сюда же относится стоящий между двумя вышеназванными *лантан*, сопровождающий в минерале церите два других металла, *церий* и *дидим*, а потому относящийся к числу церитовых металлов. Эти металлы дают окислы R^2O^3. Прежде придавали им формулу RO, применение {же} периодической системы заставило считать их элементами III и IV группы, что и подтвердилось определением теплоемкости металлов. Редкие в природе, трудно друг от друга отделяемые и очищаемые, металлы эти, несмотря на множество сделанных уже исследований, нельзя еще считать достаточно хорошо известными (особенно дидимий). . .

[936] *Выводы*. Галлий также соответствует Al, как Zn — магнию, потому что его свойства оказываются тождественными с предвиденными по периодическому закону свойствами экаалюминия.

Ga, In, Tl в III группе занимают такое же место, как Zn, Cd, Hg во II-й. Они дают R^2O^3, RX^3, основания, мало энергические.

Талий дает, кроме окиси Tl^2O^3 и TlX^3, еще более энергическую закись Tl^2O и соответственно ей TlX.

Галлий и индий сопровождают цинк и открыты спектральным путем. . .

Из главы 35

Аналоги фосфора: мышьяк, сурьма и висмут, ванадий, ниобий и тантал

[1079] Принадлежность к V группе определяет формы окисления R^2O^3, R^2O^5 и развитие в высших кислотного характера. Принадлежность к четным рядам определяет для названных металлов отсутствие летучих RH^3, более основной, чем у нечетных рядов, характер окислов данного состава и вообще развитие тех свойств, которые мы уже знаем у Ti, Zr и т. п.*.

---

* Считаю необходимым заметить, что не имею никакой уверенности в помещении дидимия в V-ую группу, думаю даже, что ему скорее свойственно место

Из главы 40

Железо

[1234] Судя по величине атомного веса и по формам высших окислов, легко и прямо составляется понятие о ряде элементов, содержащем 7 групп. Таков, например, типический ряд Li, Be, B, C, N, O, F или 3-й ряд Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. Понятие о 7-ми группах при этом получается легко, потому что им отвечает 7 обычных форм окислов (гл. 27) от R^2O до R^2O^7. Положение VIII-й группы совершенно особое и основывается на том, что в каждой группе должно отличать, как мы видели во всем предшествующем изложении и развивали в 27-й главе, элементы четных и нечетных рядов. Ряд четных элементов, начинающийся с резкощелочного элемента (K, Rb, Cs), вместе с следующим за ним не[1235]четным рядом, кончающимся галоидом (Cl, Br, J), образует один *период* (или, точнее, большой период), свойства членов которого повторяются в других таких же периодах. Между элементами четного ряда и следующими за ними элементами нечетного ряда помещаются элементы VIII-й группы. А потому в средине каждого периода находятся элементы VIII-й группы. Мы познакомились в предшествующем изложении с элементами I (гл. 23, 24), II (гл. 26, 28), III (гл. 29, 30, 31), IV (гл. 32, 33), V (гл. 34, 35) и VI (гл. 36—39) групп. Элементы VII-й группы из числа нечетных рядов мы знаем уже — это галоиды (гл. 20—22), потому что они дают высшую окись R^2O^7 и водородистое соединение RH, как и следует для элементов этой группы. А между более основными элементами VII-й группы, не дающими RH, а обладающими металлическими свойствами, известен только один лишь марганец, составляющий во всех отношениях переход от знакомого нам хрома (VI гр.) к железу (VIII гр.), а потому мы опишем его вместе с другими аналогами железа, которое есть наиболее распространенный в природе представитель VIII-й группы.

IV—10, и если в таблице периодической системы элементов, приложенной к предисловию, Di помещен в V—8, то только ради того, чтобы не отделять его от La и Ce, стоящих в 8-м ряду.

Так как существенные понятия, касающиеся всей системы элементов, изложены в 27-й главе, а подробности, относящиеся до VIII-й группы, ясны будут при знакомстве с ее представителями, то я избегаю теперь особого изложения сложного характера, свойственного ее представителям. Замечу только следующее. Составляя переход от элементов VII группы четных рядов к элементам I группы нечетных, элементы VIII группы дают окислы последовательных низших форм. Так (см. таблицу при предисловии), Fe=56 дает высшую форму FeX^6, а именно FeO^3, Co и Ni =59 дают форму не выше RX^4, например CoO^2, Cu=63 дает высшую форму CuX^2, например CuO, $CuCl^2$, а низшая его форма CuX, например Cu^2O, CuCl, есть в то же время форма, свойственная элементам I-й группы. Так и во многом другом VIII группа составляет переход от металлов четных рядов к металлам первых групп нечетных рядов.

(«Основы химии», изд. 3, СПб., ч. 2, 1877, стр. 925—927, 931, 936, 1079, 1234—1235).

В

ФРАГМЕНТЫ ИЗ ЧЕТВЕРТОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(1881—1882 гг.)

1г

{О НОВОМ ПОДТВЕРЖДЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА И О НЕРАЗЛОЖИМОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ}

Из Предисловия

[V] Это сочинение назначено для ознакомления читателей не только с наблюдениями, опытами и законами химии, не только с некоторыми ее применениями к промышленности сельской и заводской, но и с химическими воззрениями на неизменную сущность изменяющегося вещества. . . Назначая это сочинение для вступающих в науку, я все время помнил настоятельную необходимость выяснить шаткость ничем не стесненной мысли, пустоту и бессодержательность простого созерцания природы, прелесть же и силу постижения бесконечного в частных формах и явлениях, когда мысль, руководимая и ограниченная наблюдением и опытом, пытается связать отрывочное, узнанное ранее и современное, общим началом, законом, системою, гипотезою и теориею. . .

[VII] В 1880 году Нильсон, в Упсале, над скандием точно так же оправдал предсказанные свойства экабора. Почти тогда же Карнелли, в Манчестере, указал соответствие с моею системою таких магнитных и диамагнитных свойств простых тел, которые вовсе не имелись в виду при установлении системы и на первый раз кажутся ничем не связанными с химическими качествами элементов, служившими основанием системы. . .

Из 2 главы

Первые законы химии. О вечности вещества, простых телах и химической энергии

[53] {*Примечание*}. Древние философы принимали или одну или же многие роды первичной материи. Это отражается до нашего времени в постоянном стремлении уменьшить число простых тел, например, доказать, что в броме содержится хлор или что хлор содержит кислород. Множеством путей старались опытно и умозрительно достичь этого. Все труды до сих пор были напрасны, и уверенность в том, что первичная материя не столь однородна, как хотелось бы уму в его первоначальном порыве скорого обобщения — укрепляется из года в год. Единство законов, однообразие приемов природы, употребленных для образования простых тел — заменяет столь многими желаемое указание единства материала простых тел. Во всяком случае до сих пор нет никакого фактического или умозрительного доказательства сложности таких простых тел, как, напр., железо, кислород, азот и т. п.⊙⊙

[56] {*Из примечания*}. Соре, Нильсон, Мариньяк и др. в последние годы открыли вместе с гадолинитовыми и танталитовыми и др. металлами ряд новых, но показания их иногда не сходятся и прочностью не отличаются; по этой причине я считал невозможным включить в таблицу следующие элементы: *иттербий, тулий, холмий, тербий, самарий, деципий, филиппий, норвегий, девий* и др.⊙⊙

Из 22 главы

Аналоги хлора: фтор, бром, иод

[519] Строго говоря и оставаясь на одной метафизической почве, нельзя совершенно отрицать возможность разложения фтора, хлора и т. п., позволительно думать, что, может быть, их успеют со временем разложить, может быть, что они представляют только необыкновенно прочную группировку. Так, если бы были известны только синеродистые металлы MCN, синеродистый водород HCN, синеродистая кислота $HCNO$ и т. п., а не было бы известно ни случаев образования этих соединений из углеродистых и азотистых веществ, ни случаев распадения их, причем не остается синерода, а являются азот и уголь, то мы бы и синерод сочли тогда за тело простое. Пай синерода CN равен 26, фтора 19, хлора 35,5 — все паи большие, может быть в них и заключаются паи других, более легких элементов H, C, N, O или других. Все это до некоторой степени мыслимо, возможно. Но не все возможное — верно, и многое, даже вероятное, оказывается далеким от истины, а ныне нет повода утверждать существование во фторе, хлоре и т. п. других простых тел,

тогда как для синерода есть полная уверенность в сложности состава. Притом, как мы узнаем при дальнейшем изложении, сведения о весе атома и о свойствах многих простых тел [520] не дают ныне никакого права предполагать сложность хорошо известных элементарных тел, а потому лишенная всякой опытной опоры мысль о сложности простых тел должна быть считаема поныне бесплодною, мечтательною и лишенною основательности. Прошедшие века оставили в нас привычку к подобным безосновательным мыслям, а потому и ныне еще часто приходится ведаться с подобными представлениями. Просят, обыкновенно, доказательств на мысль о неразлагаемости химических элементов, ныне признаваемых, а следует приводить доказательства-то лишь тем, кто утверждает противное, потому что с гипотезой об элементарности ныне признанных простых тел связаны все успехи химии, вся сила совокупности громадной массы добытых сведений, и, конечно, не с одним запасом метафизических соображений, а с большим числом новых, еще не известных ныне опытных данных можно решаться вступать в борьбу с утверждаемым ныне мнением о неразлагаемости простых тел. В летописях науки встречаются неоднократные попытки доказать сложность хлора и т. п. Замечательно, что проходило немного месяцев, как сами исследователи убеждались, до сих пор каждый раз, или в несовершенстве наблюдений, служивших им опорою, или в неверности посылок, на которые они опирались. Словом, поныне нет никакого повода думать, что признаваемые ныне элементы химиков — сложны, хотя эту мысль и возможно допустить и хотя есть метафизические основания для ее признания.

Из 27 главы

Сходство элементов и их система (Изоморфизм. Формы соединений. Периодический закон. Удельные объемы)

[684] 8) Так как физические свойства должны быть, по существу дела, в зависимости от состава тела и от качества элементов, его образующих, то и для них, как и для химических свойств, должно ждать зависимости от веса атомов входящих элементов, а следовательно и от их периодического распределения. Доказательство этому мы встретим многократно в дальнейшем изложении, а теперь укажем лишь на открытую Карнелли (Carnelly) в 1879 году зависимость магнитных свойств простых тел от места занимаемого ими в периоди-

ческой системе. Карнелли показал, что простые тела **четных рядов** (начинающихся с Li, K, Rb, Cs) относятся к числу **магнитных** (парамагнитных), например, по определению Фарадея и др., магнитны: Ряд 2: C, N, O. Ряд 4: K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
Ряд 6: Rh, Pd. Ряд 8: Ce. Ряд 10: Os, Ir, Pt.

Простые же тела **нечетных рядов** все, сколько известно до сих пор по опыту, **диамагнитны:**
Ряд 1: H. Ряд 3: Na, Si, P, S, Cl.
Ряд 5: Cu, Zn, As, Se, Br. Ряд 7: Ag, Cd, Sn, Sb, J.
Ряд 11: Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

В этом примере вновь очевидно, что те самые силы и отношения, которыми управляются химические свойства вещества, управляют и чисто физическими свойствами веществ.

(«Основы химии», изд. 4, ч. 1, СПб., 1881, стр. V—VII, XI—XII, XIV, 53, 56, 519—520; ч. 2, 1882, стр. 684)

2г

{ОТКРЫТИЕ СКАНДИЯ. ОБ ЭЛЕМЕНТАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ}

Из 31 главы

Галлий, индий, талий, церитовые и гадолинитовые металлы

... [745] Но здесь есть и особенность, во II-й группе не находящаяся. Там с возрастанием атомного веса Mg, Zn, Cd, Hg легкоплавкость увеличивается, самый тяжелый металл — ртуть — даже жидкость. Здесь иначе. А чтобы понять это, достаточно обратить внимание на элементы дальнейших групп нечетных рядов, например на V группу, где P, As, Sb, или на VI, где S, Se, Te, а также на VII, где знакомые нам Cl, Br, J. У них всех с возрастанием атомного веса легкоплавкость убывает, члены высшего ряда — простые тела большого атомного веса — плавятся труднее, чем более легкие. Представители

нечетных рядов III группы, Al, Ga, In, Tl, составляя переход от II группы к следующим, представляют как бы промежуточное явление. Здесь легкоплавче всех средний металл — Ga *, плавящийся от теплоты руки; индий и талий, не говоря уже об алюминии, плавятся при гораздо высших температурах.

[746] {*Примечание*}. В обманке из Бенсберга затем найдено еще более галлия, но все-таки и здесь чрезвычайно мало, не более как от 16 до 30 гр. в миллионе грамм, или тонне. Фипсон в 1881 г. указал существование в цинке нового металла *актиния*, сернистое соединение которого чернеет от ярких солнечных лучей, а в темноте опять белеет. Его окись растворима в NH_3 и нерастворима в NaHO. Не будет ли это экакремний (гл. 27)?

...[746] Спектр галлия характеризуется блестящею, фиолетовою линиею, имеющую длину волны = 417 миллионных долей миллиметра. Металл выделяется из раствора, содержащего смесь многих металлов, находящихся в обманке, на основании того, что осаждается угленатровою солью в первых порциях, дает сернокислую соль, легко при кипячении разлагающуюся в основную соль, мало растворимую в воде; и затем на основании того, что из растворов выделяется гальваническим током в виде металла. Плавится при +30° и расплавленный долго остается жидким. Трудно окисляется, с HCl и KHO выделяет водород, легко дает, как слабые основания (как глинозем и окись индия), основные соли, гидрат растворим в растворе едкого кали и немного (как и глинозем) в едком аммиаке.

...[750] Нильсон и Клеве, исследуя гадолинитовые металлы в 1879 г., открыли, что в них содержится особый элемент *скандий*, совершенно соответствующий по величине атомного веса Sc = 44 и по всем свойствам заранее предсказанному, на основании периодической системы, металлу *экабору*, которого качества были определены, считая церитовые и гадолинитовые металлы образующими окислы R^2O^3 и которого место в системе элементов, между бором и иттрием, могло быть определено только с допущением для окиси иттрия такой же формы, R^2O^3, как и для борного ангидрида и глинозема.

В журнале Русского Химического Общества за 1871 г., на стр. 45 и 46-й, и в Liebig's Annalen Supplementband, VIII, стр. 198, предугадывались мною на основании периодического закона многие химические и физические свойства экабора. Так, напр., что атомный вес должен быть близок к 44, а Нильсон в Бе-

* То же в IV группе, где Sn легкоплавче, чем Si и Pb.

richte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1880, стр. 1441, дает в среднем из 4-х определений атомного веса скандия Sc = 44,03. Было далее, например для окиси экабора, указано, что она составит ясное, без кислотного оттенка, но все же слабое основание и даст бесцветные соли. Для окиси скандия именно это и найдено. По периодическому закону ожидалось, что плотность окиси будет близкою к 3,5, а Нильсон нашел ее = 3,864. Описав скандий, Нильсон и Клеве признают, что совершенно особый его интерес состоит именно в полном тождестве его с предсказанным экабором. А это правильное предугадывание свойств могло случиться именно только при допущении того изменения в атомных весах церитовых и гадолинитовых элементов, которое было одним из первых пунктов применения периодической системы элементов к фактическому запасу химии. В первых моих статьях, а именно в Бюллетенях Спб. Академии, т. VIII (1870), в Liebig's Annalen {VIII дополнительный} том {стр.} 168 и другие, я особенно настаивал именно на необходимости изменения принятых до тех пор атомных весов Ce, La, Di, Y. Клеве, Гоглунд, Гиллебрандт и Нортон *, даже Раммельсберг, ⊙⊙ а за ними все ныне приняли предложенное изменение, подтвер[751]дили мое определение теплоемкости церия и дали новые доказательства в пользу предложенных изменений атомных весов. . .⊙⊙

[753] . . . определяя вес окиси и безводной сернокислой соли, узнают эквивалент {к} воде. Привожу числа, наиболее достоверные в этом отношении: окись бериллия ** 25,1 (Нильсон и Петерсон); окись скандия 45,35 (Нильсон); окись иттрия *** 75,7 (Клеве); закись, т. е. низшая степень окисления церия, по разным исследователям (Бунзен, Биориг и др.), от 108 до 111; высшая степень окисления церия от 85 до 87; окись лантана ⊙⊙, по данным Гольтемана, Германа,

---

* Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Велер получил при действии натрия металлический церий. Этот последний имеет вид серого металла, с оттенком, промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец, удельный вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения — и то весьма слабо, но из кислот весьма легко выделяет водород, крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Разлагая соли церия гальваническим током, Гиллебрандт получил металл, гораздо более постоянный и плотный. Удельный вес 6,6. Вероятно, у Велера еще оставался в сплаве Na.

** Определение ее эквивалента сделано обратным путем — прокаливанием сернокислой соли, потому что она разлагается легко.

*** В 1872 г. я сделал одно определение эквивалента = 74,6. Близость к истине показывает легкую очищаемость иттрия.

Клеве и др., от 108 до 109; окись дидимия (в солях обыкновенной низшей степени окисления) ⊙ около 114 (Мариньяк, Клеве); таков же эквивалент окиси тербия 114 (из самарскита, Делафонтен, 1878) и 115 (из гадолинита, Мариньяк); окись эрбия сперва (Бар, Бунзен, Клеве), когда из нее не выделили скандия, иттербия и тербия, определялась по эквиваленту около 129, а ныне Клеве ей дает эквивалент около 127, Мариньяк же 117,7 *; окись иттербия 131,3 (Нильсон); окись тория от 131 (Делафонтен) до 134 (Берцелиус). ⊙ Очевидно, что эквиваленты многих несомненно различных окис[754]лов, таких, например, как закиси церия (может окисляться) и окиси лантана (неспособна окисляться) или окиси иттербия (двойная серная соль, легко растворима в K^2SO^4) и окиси тория (двойная соль, нерастворима), — часто очень близки между собою, а у окислов, таких, как эрбия, — определения разноречивы, но все же определение эквивалента вместе с указанием других свойств есть наиболее важное данное для суждения об описываемых металлах. Из мало исследованных до сих пор окислов, выделенных из смеси гадолинитовых и церитовых окислов, упомянем о тех, которые извлек Делафонтен в Чикаго из американских самарскита и эвксинита: окись **филиппия** с эквивалентом 89—100 без спектра поглощения и окись **деципия** с эквивалентом — (сперва 106—122, а ныне — в 1880 г. около 130). Хотя солям деципия Делафонтен сперва приписывал спектр поглощения, ныне (1881) это свойство их он сам отрицает. А так как никаких резких признаков у деципия нет и его двойная сернокислая соль нерастворима в растворе K^2SO^4, то можно думать, что деципий содержит смесь, в которой много тория, филиппий же, дающий растворимую двойную соль, может быть смесью, содержащею Be, Yb. Подобное же сомнение относительно полной чистоты и самостоятельности возбуждают те две окиси, двойные соли которых мало растворимы в растворе K^2SO^4 и которые предварительно обозначены (1880) Мариньяком через $Y\alpha$ и $Y\beta$; у первой из них эквивалент доходит до 120, у второй, дающей желтоватые соли и ясный спектр поглощения (такой же, как у самария Лекок де-Буабодрана?), эквивалент 115,6. При таких высоких эквивалентах окиси и малой растворимости двойной соли можно подозревать здесь присутствие тория.

Зная эквивалент окиси по отношению к воде, легко найти эквивалент металла водороду, если допустить, что всегда образуются средние соли ** RX^n,

---

* Характеризуется растворимостью муравьиной соли. Но и здесь, как у двойных солей, Мариньяк указал шаткость данных. Так, соль эрбия требовала для растворения в 1 час (при взбалтывании) 69 частей воды на одну часть соли, а через сутки только 56 частей воды. Дидимовая соль через сутки — 700 воды, через 10 дней — 320 воды, а через испарение можно достичь раствора, содержащего лишь 70 частей воды. Едва ли здесь нет изомерного превращения, подобного наблюденному для окиси тория или для глауберовой соли.

** Это допущение всегда делается исследователями описываемых метал-

стоит вычесть из эквивалента окиси 16 (пай кислорода) и разделить остаток на 2. Полученное число, умноженное на некоторое целое *n*, даст атомный вес. Весь вопрос сводится на определение величины этого *n*.

Для одного церия определение просто само по себе, потому что он дает два окисла и в них эквиваленты водороду суть: в низшей степени окисления $47 = {}^1/_2(110-16)$, а в высшей окиси $35{,}25 = {}^1/_2(86{,}5-16)$, а эти числа относятся между собою как 4 : 3, а потому если закись церия выразить формулою Ce^2O^3 и окись Ce^2O^4 или CeO^2, то церию должно придать атомный вес $3 \cdot 47 = 4 \cdot 35{,}25 = 141$. При таком атомном весе он соответствует периодическому распределению элементов и становится в IV группу в 8 ряд, вслед за Cs = 133, дающим CsX, Ba=137, дающим BaX^2, и лантаном La=138, если его соединениям придать формулу LaX^3, то есть принять для [755] него $n=3$. Такой атомный вес церия, указанный ему составом двух окисей и периодическою системою, оправдался затем определением его теплоемкости, сделанным мною в 1870 г. и потом Гиллебрантом. Этот последний получил, сверх того, разлагая гальваническим током соли, металлические лантан и дидимий и нашел, что их теплоемкости близки к цериевой и к 0,04, а потому и им справедливо приписать атомный вес, близкий к цериевому, как это и сделано в таблице элементов, помещенной в начале книги. Тогда же, когда La, Ce, Di нашли свое место в системе элементов, когда они оказались между элементами четных рядов, должно было ждать, что сходные с ними будут размещаться также в четных рядах по соседству с Ce, La, Di, подобно тому как в нечетных рядах Ga, In размещаются вблизи Zn и Cd, которым сопутствуют, или как платиновые металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, сопровождающие друг друга, стоят вместе рядом в периодической системе элементов. И это ожидание оправдывается над хорошо изученными гадолинитовыми металлами. Давно извест-

---

лов. Предполагается именно, что соли содержат RX^n, а их окиси R^2O^n. А между тем возможны соли, обыкновенно рассматриваемые как основные, то есть содержащие кислород, например ROX^n. Пример урана и окиси хрома поучительны. С ними мы познакомимся в 39-й главе. Соли урана содержат UO^2X^2. Долго закись урана UO^2 считали металлом, а она содержит кислород. Среди церитовых и гадолинитовых металлов такой случай возможен и даже вероятен. Так, аналог марганца с атомным весом около 100 даст, конечно, RO^2, а он может дать соли ROX^2, эквивалент окиси которых будет 132. Кроме того, судя по примеру окиси хрома, можно ждать здесь случаев изомерии. Есть даже этому историческое подтверждение. Между спутниками церия Бар открыл новый металл, вазий, с окисью, не растворимою в кислотах. При дальнейшем исследовании того же Бара, эта окись оказалась тождественной с окисью тория, только в особом изменении, подобном метаоловянной или метатитановой кислоте (гл. 33). В том месте периодической системы, которое занимают цериты и гадолиниты, именно можно ждать многих подобных случаев основных солей и изомеров.

ный и лучше всех уединенный *иттрий*, как видели выше, имеет эквивалент окиси к воде=75,7. Прежние определения и мною самим сделанные говорят в этом отношении то же, что и новейшие исследования Клеве. Поэтому эквивалент иттрия водороду есть $^1/_2(75,7-16)=29,8$, а атомный вес$=n \cdot 29,8$. Нельзя считать $n=1$ и даже $n=2$, потому, во-первых, что в I и II группе, где находятся металлы, дающие RX и RX^2, нет места для подобного металла с атомным весом около 30 или 60, а во-вторых, потому что в этих группах и формах окисления основания более энергичны, если их атомный вес не мал, как у Li, Be. Если же принять $n=3$, то есть соединениям иттрия придать состав YX^3, а иттрию атомный вес $Y=3 \cdot 29,8=89$, то он тотчас находит соответственное место в III группе, вслед за Rb=85, Sr=87 и притом рядом с La=138, то есть вблизи церитовых металлов. Исследования Клеве и его учеников над двойными солями иттрия и церитов согласуются с этим положением иттрия и с этой формулою его окиси, тем более что и состав даже сернокислых солей $R^2(SO^4)^38H^2O$ одинаков у большинства церитовых и гадолинитовых металлов. В начале 70-х годов, когда установились, таким образом, формулы соединений YX^3, DiX^3, LaX^3, CeX^3 и CeX^4, достоверно известно было, что к иттрию подмешан другой металл, названный эрбием, дающий розовые соли и спектр поглощения, с эквивалентом окиси к воде около 130, а потому, приписывая его окиси состав R^2O^3, атомный вес был около 165. Ему казалось возможным тогда дать в системе место III—10, полагая, что его атомный вес достигает до 172—175. Но в 1878 г. Мариньяк, исследуя окись эрбия, отделяемую от окиси иттрия по разлагаемости азотнокислой соли, нашел, что сама окись эрбия, превращенная в розовую азотную соль и вновь осторожно разлагаемая нагреванием, распадается на сильно розовую действительную окись *эрбия*, дающую в солях ясный спектр поглощения, на желтую окись тербия и на бесцветную, спектра поглощения не дающую, новую окись, которую он назвал окисью *иттербия* Yb. В следующем году, когда Нильсон и Клеве в Упсале взяли в работу небывалые до тех пор количества (более 25 кило) редких скандинавских минералов гадолинита и евксенита, они показали, что мариньяковская окись иттербия сама распадается. Подвергая многим дробным разложениям азотную соль, Нильсону и Клеве удалось уединить две бесцветные самостоятельные металлические окиси: иттербия, двойная соль которого легко растворима в K^2SO^4, а азотная соль дов. трудно разлагаема, и нового металла *скандия* Sc, у которого соль $Sc^2(SO^4)^33K^2SO^4$ нерастворима в растворе K^2SO^4, а азотная соль очень легко разлагается. Этот новый металл установлен очень прочно изучением Нильсона и оказался с тем малым атомным весом Sc=44, какой должен был принадлежать экабору III группы, 4-го ряда. Окись скандия — ос[756]нование слабейшее, чем Y^2O^3 (ее азотная соль легко разлагается), подобно тому как CaO — менее энергичное основание, чем SrO. Серноскандиновая соль в кристаллическом состоянии имеет состав $Sc^2(SO^4)^36H^2O$. От Y, Be, Er, Yb скандий отличается нерастворимостью

двойной соли, а от Ce, La, Di, Th — малым эквивалентом окиси. Соли скандия, как и все элементы III группы Y, La, Yb, не дают спектра поглощения. Особенный же интерес, как выше упомянуто, скандий получил от его тождества с предугаданным экабором. Для его спутника иттербия в системе элементов есть место, которое прежде можно было приписать эрбию *, в III группе, т. е. придавая Yb атомный вес $3 \cdot {}^1/_2 (131{,}3-16)=173$. Таким образом, все хорошо обследованные металлы гадолинита: Sc, Y и Yb нашли в периодической системе место близ церитовых металлов, с ними во многом сходных. Остаются такие, как эрбий, отличающийся спектром поглощения, розовым цветом солей, и тербий, дающий желтую окись, может быть филиппий, деципий, тулий (Клеве) и т. п., которые, конечно, до сих пор неизвестны в сколько-либо чистом виде и после очищения и определения их способности к окислению и величины эквивалента найдут места в четных рядах, близких к месту, занимаемому уже изученными гадолинитовыми и церитовыми металлами. Даже место дидимия, как и его очищение, нельзя еще считать окончательно установленным. Мне кажется вероятным, что многие из гадолинитовых и церитовых металлов, особенно из трудно поддающихся исследованию и отделению, подвергаются окислению, подобному цериевому Ce^2O^3 и Ce^2O^4 и дидимовому, для которого, вероятно, кроме обычной формы окиси Di^2O^3, существуют DiO^2 и Di^2O^5, а последняя, вероятно, со слабыми кислотными свойствами **. В настоящее время наибольший интерес сосредотачивается в хорошем изучении, какого еще недостает, таких церитовых металлов, как Di, Er, Tb, которые дают спектры поглощения и цветные окислы и соли, и особенно в изучении их высших форм окисления. Можно думать, что некоторые из этих элементов займут в периодической системе свободные из остающихся мест, напр. следующие за дидимием VI—8 и VII, с атомным весом около 146. Они могут дать, как Cr и Mn, низшие окислы основные, высшие же кислотные и все окрашенные. В VII группе, в 6-м ряду, нет аналога марганцу, у которого атомный вес будет около 100. Если между цветными гадолинитами и

---

* Азотная соль Yb^2O^3 разлагается труднее, чем Th, легче, чем Di, Y, Tb, трудно отделяется от эрбия (из 7000 гр получено всего 20 гр Yb^2O^3, свободной от эрбия) и легко отделяется от скандия.

** Весьма важным, мне кажется, пособием для того, чтобы разобраться с рассматриваемыми металлами, должно служить изучение низших степеней окисления Ниобия и Тантала, очевидно тесно сближенных с церитовыми и гадолинитовыми металлами по месту в природе и в системе элементов. Полезно бы также, по моему мнению, получить, если можно, низшую степень окисления, а также изучить основные соли тория и циркония $ZrOX^2$ и т. п., тем более что в них эквивалент воде будет иной, чем представляется обыкновенно, например у $ZrOX^2$ он будет=122.

церитами найдутся аналоги марганца, они в высших степенях окисления RO^2, RO^3, R^2O^7 будут иметь слабые основные свойства и окислительную способность.

Выводы . . . [757] Скандий Sc=44, который в 1879—1880 г. оказался равен предвиденному в 1871 периодическою системою экабору, содержится в гадолинитовых минералах.

3г

{ОБ АТОМНЫХ ВЕСАХ ПЛАТИНЫ, ИРИДИЯ И ОСМИЯ}

Из 3 главы

Платина и ее спутники. Палладий, родий, рутений, иридий и осмий

[1083] Все вышесказанное так ясно сближает элементы железного ряда с платиновыми, что VIII группа приобретает естественность, какую только можно требовать при некотором своеобразии или индивидуальности в характере каждого элемента. Потому-то и должно думать, что сопоставление, выставленное в таблице, отвечает самой природе дела, а вследствие того необходимо думать, что пай осмия, насколько он известен в настоящее время, определен недостаточно. Это выводится на основании того, что пай никкеля больше пая железа и палладий, отвечающий никкелю, действительно представляет больший пай, чем рутений, скорее отвечающий железу или марганцу, чем кобальту и никкелю. Но осмий представляет, по ныне известным определениям, больший пай (Os = 199), чем платина, тогда как, судя по выставленному отношению, следует ожидать для осмия меньший пай, чем для платины, между тем, для платины пайный вес определялся прежде в 197, а ниже оказался = 195. Атомный вес иридия принимался прежде = 197 (Берцелиус) а в 1878 г. Зейберт показал, что он равен 193, так что проверка прежних исследований здесь, очевидно, необходима, а для осмия ее еще нет. На основании этого вероятно, что пай осмия при более точных определениях окажется меньше, чем то принимается ныне*.

(«Основы химии», изд. 4, ч. 2, СПб., 1882, стр. 745, 746, 750—751, 753—757, 1083).

---

* В таблице, приложенной в предисловии, употреблен пай осмия, уже перемененный на основании этих соображений, но со знаком вопроса.

S

ФРАГМЕНТЫ ИЗ ПЯТОГО, ШЕСТОГО, СЕДЬМОГО И ВОСЬМОГО ИЗДАНИЙ «ОСНОВ ХИМИИ»

(1889—1906 гг.)

1s

{ОТКРЫТИЕ ГЕРМАНИЯ}

Из пятого издания «Основ химии»

(*май 1889 г.*)

Из предисловия к 5-му изданию

...[VI] Мне желательно было показать в элементарном изложении химии осязательную пользу приложения периодическаго закона, явившегося перед мною в своей целости именно в 1869 г., когда я писал это сочинение. Но тогда единоличное убеждение не позволяло ставить его столь твердо, как это можно сделать ныне, после того как труды многих химиков, особенно же Роско, Лекок де-Боабодрана, Нильсона, Браунера, Торпе, Карнелли, Лаури, Винклера и др., оправдали множество следствий этого закона, высказанного прежде всего в 1-м издании Основ химии. Так как все изложение этой книги подчинено указанному закону, а он схематически выражается в таблицах элементов, располагающихся по рядам, группам и периодам, то такие таблицы помещаются вслед за этим предисловием.

В этом, 5-м, издании я не изменил ни одной существенной черты начального труда, но дополнил его...

Из Введения

[16] **[27]** При современном состоянии наших сведений нельзя даже представить возможность способа, которым из одной первичной материи образовались бы различные простые тела. Случай изомерии и полимерии сложных тел,

конечно, показывает возможность образования из одних и тех же элементов — веществ с различными свойствами, но всякие изменения этого рода совершенно сглаживаются или уничтожаются при некотором повышении температуры, после действия которой всякие изомеры и полимеры превращаются в одни и те же вещества, изменяя свои начальные свойства. Все же, что известно, показывает, что железо или другие простые тела даже при столь высокой температуре, какая существует на солнце, сохраняются в виде различных тел, в одно общее не переходящих. Допустив, хотя бы умственно, единую первичную материю, надо придумать способ, которым она даст различные простые тела после их разрушения и причину того, что единая материя дала разные простые тела. Если предположить, что это различие происходит только при низших температурах, подобно тому как это замечается для изомеров, тогда следовало бы ждать, если не перехода разных простых тел в одно особое, прочнейшее, то по крайней мере взаимного превращения одних в другие. Но ничего подобного до сих пор не наблюдалось, и алхимистическая надежда *фабриковать* (по выражению Бертело) простые тела не имеет никакого фактического или теоретического основания.

[28] Самую слабую сторону понятия о простых телах составляет отрицательность определяющих признаков, данных Лавуазье и с тех пор господствующих в науке. Они *не разлагаются*, они друг в друга *не переходят*. На это должно заметить, что [17] простые тела составляют крайнюю грань наших познаний о веществе, а в крайних пределах познаваемое всегда трудно определимо с положительной стороны. Но все же если не для всех простых тел, то для большинства из них, обладающих свойствами металлов, есть ряд положительных общих признаков (они имеют особый вид и блеск, они проводят гальванический ток, не разлагаясь, и т. п.), которые позволяют их с первого взгляда отличить от всех других родов тел. Притом для простых тел несомненно (из данных спектрального анализа), что они распространены до отдаленнейших от нас светил и что они выдерживают, не разлагаясь, самые высокие температуры, каких можно достичь. ⊙⊙

Из пятнадцатой главы

Сходство элементов и периодический закон ⊙⊙

[448] В примерах предшествующих глав видно, что сумма сведений о химических превращениях, свойственных простым телам, недостаточна для того, чтобы точно судить о сходстве эле[449]ментов, так как это сходство может быть разносторонним. . .

[458] [7] Окислам формы недокисей R^4O отвечает по эквивалентности водородное соединение R^2H. Палладий, натрий и калий дают подобные водородные соединения, и достойно примечания то обстоятельство, что элементы эти по периодической системе между собою сближены и что в тех группах, где являются водородные соединения R^2H, образуются и квадрантные окиси R^4O.

Не желая усложнять изложения, я касаюсь здесь лишь в общих чертах отношения гидратов к окислам и окислов между собою. Так, напр., понятие об ортокислотах и о нормальных кислотах будет сообщено при фосфорной и фосфористой кислотах.

Так как в дальнейшем изложении периодического закона разбираются лишь окислы, дающие соли, то считаю не бесполезным остановиться здесь на следующем указании, относящемся к перекисям. Из *перекисей*, отвечающих перекиси водорода, до сих пор известны: H^2O^2, Na^2O^2, S^2O^7 (в виде HSO^4?), K^2O^4, K^2O^2, CaO^2, TiO^3, Cr^2O^7, CuO^2 (?), Rb^2O^2, SrO^2, Ag^2O^2, CsO^2, Cs^2O^2, BaO^2 и UO^4. Вероятно, что число перекисей при дальнейшем исследовании увеличится. В ныне известных видна периодичность, потому что элементы (неизвестно для Li) I группы, дающие R^2O, образуют перекиси, затем элементы VI группы, по-видимому, также особо склонны образовать перекиси.

[462] [10] Если бы {в формуле Б. Н. Чичерина} n было всегда $= 1$, то при $A = 46^2/_3$ объем атома был бы $= 0$, а при $A = 23^1/_3$ достигался бы наибольший объем, плотность же возрастала бы с возрастанием A. Чтобы объяснить как перемену n, так и отношение атомных весов щелочных металлов к другим элементам, равно как и самую атомность, Чичерин прибегает к построению атомов из первичной материи, рассматривает отношение центральной массы к периферической и, руководясь механическими началами, многие свойства атомов выводит из взаимодействия внутренних и периферических частей каждого атома. Попытка эта представляет много интересных сближений, но ее нельзя разбирать уже потому, что она не закончена. Притом она признает гипотезу сложения всех элементов из одного вещества, а такая гипотеза в настоящее время не имеет никаких фактических или умозрительных опор. Сверх того, исходом всех соображений служат удельные веса металлов при определенной температуре (неизвестно, каковы выйдут вышеуказанные отношения при иных температурах), а они изменяются даже от механических влияний.

[463] [11] Проводя свои воззрения чрез массу органических соединений, Пелопидас особенно останавливается на радикалах, отвечающих аммонию, напр. берет в I группу метил-аммоний $N(CH^3)H^3$ или NCH^6 как обладающий свойствами щелочных металлов и дающий щелочь $NH^3CH^3(OH)$, подобную NaHO. Во II и следующих группах чрез отнятие водорода получаются остатки все высшей атомности и менее щелочного характера, а в VII группе, наконец,

оказывается синерод CN, которого сходство с галоидами, отвечающими VII группе, общеизвестно.

По отношению к этому примечательному параллелизму должно заметить прежде всего, что в элементах при переходе к соседним членам, обладающим высшею атомностию, вес атома возрастает, здесь же уменьшается, а потому нет основания видеть в замечаемом соответствии указания на сложность элементарных тел, а скорее должно видеть, что периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц. И так как во всеобщем сознании периодический закон живет всего лишь несколько лет, то не мудрено, что дальнейшее движение мысли к его разъяснению должно ждать только от дальнейшей разработки сведений, относящихся к этому предмету.

[466] [13] . . . замеченные ими {Шанкуртуа, Ньюлендсом и Л. Мейером} *правильности*, притом мне бывшие неизвестными, можно считать только подготовкою к открытию закона. Так, до Кирхгофа подготовлялись законы спектроскопии, до Майера, Джоуля и Клаузиуса — механическая теория тепла, даже до Лавуазье и Ньютона — открытия, им, по существу, принадлежащие. Прикрывая свои скромные работы такими великими именами и примерами, я желаю только оградить себя от тех нареканий, которые заслужил бы, если бы не коснулся вопроса об истории возникновения периодического закона, так как о ней писано очень много, после того как свойства галлия, скандия и германия выставили закон этот как новую истину, позволяющую видеть невиденное и знать еще неузнанное.

[467] 7) . . . Природа периодической функции элементов определяется именно тем, что ни один атом не удерживает более 4-х атомов водорода и на 2 атома элемента более 8-ми атомов кислорода. Этим определяются восемь групп элементов.

8) . . . Так и свойства атомов определяются преимущественно их массою, весом. Только здесь есть особенности в зависимости свойств от массы, эта *зависимость определяется периодическим законом. . .*

[469] [19] Присовокупим еще следующие данные, не лишенные интереса для сличения: HCl — (112°) (—102°), RbCl 710°, $SrCl^2$ 825°, CsCl 631°, $BaCl^2$ 860°. $SbCl^3$ 73° (223°), $TeCl^2$ 209° (327°), JCl 27°, $HgCl^2$ 276° (303°), $FeCl^3$ 306°, $NbCl^5$ 194° (240°), $TaCl^2$ 211° (242°), WCl^6 190°. Температуры плавления бромистых и иодистых металлов то ниже, то выше, чем соответственных хлористых,

смотря по атомному весу элемента и числу атомов галоида, как видно из примеров: 1) KCl 734°, KBr 699°, KJ 634°; 2) AgCl 454°, AgBr 427°, AgJ 527°; 3) $PbCl^2$ 498° (900°), $PbBr^2$ 499° (861°), PbJ^2 383° (906°); 4) $SnCl^4$ ниже —20° (114°), $SnBr^2$ 30° (201°), SnJ^4 146° (295°).

[471] . . . в каждом периоде, начинающемся щелочными окисями, уд. вес сперва возрастает, доходит до наибольшей величины и затем уменьшается при переходе к кислотным окислам, становясь наименьшим опять около галоидов.

Из шестнадцатой главы

Цинк, кадмий и ртуть

[480] [12] По величине атомного веса ртуть в периодической системе следует за золотом, как Cd за Ag или Zn за Cu:

Ni=59,	Cu=63,	Zn=65;
Pd=106,	Ag=108,	Cd=112;
Pt=196,	Au=198,	Hg=200.

Впоследствии мы увидим близкое сходство Pt, Pd и Ni, а также Au, Ag и Cu, а теперь покажем параллелизм этих трех групп. Отношение по физическим и химическим свойствам здесь действительно поразительно тождественно. Никкель, палладий и платина весьма тугоплавки (еще тугоплавче их стоящие перед ними Fe, Ru, Os). Медь, серебро и золото плавятся в сильном жару гораздо легче, чем три предыдущих металла, а цинк, кадмий и ртуть плавятся еще легче. Никкель, палладий и платина весьма мало летучи, медь, серебро и золото летучее их, а цинк, кадмий и ртуть представляют одни из наиболее летучих металлов. Цинк [481] окисляется легче Cu, восстановляется же труднее, так и Hg по отношению к Au. Эти отношения для Cd и Ag суть средние в соответственных группах. Сближения подобного рода суть прямые следствия тех отношений, какие составляют сущность периодического закона.

[488] [27] Считаю уместным обратить здесь внимание на недостаток по периодической системе (гл. 15) элемента (экакадмия), промежуточного между кадмием и ртутью. Но так как в 9-м ряде неизвестно ни одного элемента, то быть может, что весь этот ряд составляет элементы, не способные к существованию. Однако, пока это не демонстрировано каким-либо способом, можно заключить, что свойства экакадмия будут средние между Cd и Hg.⊙⊙

...К числу указанных, но еще не вполне достоверно извлеченных металлов, сопровождающих цинк, относится *актиний* Финсона (1881). Он заметил, что

некоторые сорта цинка дают белый осадок сернистого цинка, чернеющий от света, а потом вновь обесцвечивающийся в темноте. Его окись, во многом подобная окиси кадмия, нерастворима в щелочах и дает белый сернистый металл, чернеющий от света. С 1882 г. дальнейших сведений об этом веществе, сколько мне известно, не появлялось в печати.

Из семнадцатой главы

Бор, алюминий и сходные с ними металлы III группы

[512] [42] . . . до сих пор место в системе элементов некоторых (например, гольмия, тулия, самария и других) не определилось, за недостатком уверенности в свойствах и чистоте. То же должно сказать об руссии, новом металле, сопровождающем торий в монаците и открытом в 1889 г. проф. Хрущевым.

[515] [43] . . . заметим, что если бы торий считали дающим окись R^2O^3, то для него получился бы вес атома 174 и тогда бы ему не было иного места в системе элементов, кроме того, которое занято иттербием.

Из восемнадцатой главы

Кремний и другие элементы IV группы

[537]⊙⊙ Непосредственно за кремнием следует тот экасилиций, или *германий* Ge=72, которого свойства можно было предугадать (стр. 465) по периодическому закону ранее того (1871), как проф. К. Винклер (1886) во Фрейберге (Саксония) открыл этот элемент в особой серебряной руде, названной **аргиродитом** [29] Ag^6GeS^5. Легко восстановляемый (водородом и углем) при накаливании окиси и выделяемый из растворов цинком, металлический германий оказался серовато-белым, легко кристаллизующимся (в октаэдрах), хрупким, плавящимся (под слоем расплавленной буры) около [538] 900°, уд. веса 5,469, легко окисляемым; вес его атома 72,3, теплоемкость 0,076 [30], как и следовало ждать для этого элемента по периодическому закону. Соответственно ему *двуокись германия* GeO^2 есть белый порошок, обладающий уд. весом 4,703; вода, особенно кипящая, растворяет эту двуокись (на 1 часть GeO^2 247 частей воды при 20°,

95 частей при 100°), приобретая явно кислую реакцию. Со щелочами она дает растворимые соли, в кислотах же мало растворима [31]. В струе хлора металл дает *хлористый германий* $GeCl^4$, кипящий при 86°, уд. вес (18°)=1,887, вода его разлагает, образуя окись. Все эти свойства [32] германия, показывая его аналогию с кремнием и оловом, составляют прекраснейшее доказательство справедливости периодического закона [33]

Атомный вес германия на 44 более атомного веса кремния, как Br более Cl, а следующий аналог — *олово* (Sn=118) на 46 более Ge, т. е. почти как J более Br.

[29] Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия затрудняли исследования Винклера, который, анализируя аргиродит обычным способом, получал постоянную потерю 7% и тем был наведен на разыскание нового элемента. Присутствие As и Sb в сопровождающих минералах также затрудняло отделение нового металла. После сплавления с S и Na^2CO^3 аргиродит дает раствор сернистого металла, осаждающий, при избытке HCl, сернистый германий, растворимый в NH^3 и тогда от HCl осаждающийся в виде белого осадка, растворяющегося (или разлагающегося) водою. Состав аргиродита $(Ag^2S)^3GeS^2$, он содержит по анализу 6,9% Ge, формула требует 8,2%, разность объясняется присутствием Fe, Zn, Hg. При накаливании в струе воздуха образуется SO^2 и налет GeS^2. Сернистый германий GeS^2 после окисления азотною кислотою, высушивания и прокаливания оставляет окись GeO^2, которая при накаливании в струе водорода дает металл.

[30] G. Kobb определил спектр германия в электрических искрах, когда металл служил одним из электродов для сильной румкорфовой спирали. Длины волн наиболее резких линий: 602, 583, 518, 513, 481, 474.

[31] При накаливании Ge или GeS^2 в струе HCl получается летучая жидкость, кипящая при 72°, которую Винклер считает за $GeCl^2$ или $GeHCl^3$. Водою она разлагается, образуя белое вещество, которое, быть может, отвечает гидрату закиси GeO и действует в солянокислом растворе как сильное восстанавливающее средство.

[32] Даже то, что при известных условиях германий дает синее, ультрамарину подобное окрашивание, как показал Винклер и как можно было ждать на основании аналогии германия с кремнием.

[33] Профессор Винклер выразил (Jour. f. pract. Chemie, 1886, Bd. 34, pag. 182 и 183) значение периодической законности при открытии германия в следующих словах: «. . . es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass {das}

neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von *Mendelejeff* prognosticirte *Ekasilicium* ist».

«Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen «Ekasiliciums» in sich schliesst, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss».

(«Основы химии», изд. 5, СПб., 1889, стр. III, VI, 448, 449, 458, 462, 463, 466, 469, 471, 480, 481, 488, 512, 515, 537, 538)

2s

{ОТКРЫТИЕ АРГОНА И ГЕЛИЯ}

Из шестого издания «Основ химии»

(февраль 1895 г.)

Из предисловия к 6-му изданию

[VIII] Механику можно уподобить государственным наукам, химию — юридическим и социальным. Без частного индивидуального мира не может сложиться общий, и этот последний был бы сухим абстрактом, если бы не оживлялся реальным разнообразием индивидуального мира. Механика составляет классическую основу естественной философии, химия же как наука сравнительно новая, еще юная, уже стремится и должна в будущем внести в философию природы новые, живые стороны, тем более что только для нее уже нет ни в чем и нигде мертвого покоя, всюду свое живое воздействие царствует и оно неизбежно определяет общее. Если микроскопы и телескопы расширяют кругозор и открывают жизнь в кажущейся неподвижности, то химия, открывая и стремясь постичь жизнь невидимого мира атомов и частиц в их последних гранях делимости, явно вносит в понимание природы новые важные задачи. И я думаю, что ее роль, и теперь уже значительная, впредь все более и более будет возрастать, то есть полагаю, что в дальнейшем своем развитии она, с ее своеобразными началами, должна занять место рядом с механикою — для возможного постижения тайн природы. Но здесь еще нужны свои ясновидящие Ньютоны. И я не желаю сомневаться в том, что их время близко.

. . .[VIII] прошлое (5-ое, 1889 г.) издание моего сочинения было переведено на английский [4] и немецкий [5] языки и началось изда[IX]-ваться на французском [6]. Глубоко тронутый сочувственными отзывами английских ученых о содержании моей книги, я приписываю их более всего закону периодичности, положенному в основу моего изложения, особенно той второй половины книги, где скопилось большое количество данных, находящих особое, иногда совершенно неожиданное освещение под углом зрения, доставляемым этим законом. . .

В этом, 6-м издании я не считал необходимым изменить ни одной существенной черты начального труда. . .

Из Введения

[2] [2] Один из важнейших вопросов всего естествознания, завещанный еще классическими философами, состоит в том, можно ли понимание всего видимого свести к движению? Его участие всюду, от «неподвижных» звезд до малейших частей холоднейших тел (Дьюар в 1894 г. показал, что охлажденные до —180° многие вещества сильнее флуоресцируют, чем при обыкновенной температуре, т. е. в них происходит движение, производящее свет), должно ныне считать несомненным прямо из опытов и наблюдений, но из этого не следует, что одним движением можно все выяснить, уже потому, что мы сознаем движение не иначе, как признавая движущуюся материю. Если свет и электричество понимаются как особые виды движения, то при этом неизбежно признается и особый световой (мировой) эфир как материя, передающая названные роды движений.

[4] Перевод на английский язык сделан Каменским, под редакциею A. S. Grecnaway, издан известною фирмою Longmans, Green and C°, под названием The Principles of Chemistry by D. Mendeleeff, 1891, in 2 volums (цена 36 шиллингов).

[5] Немецкий перевод сделан Л. Явейном и А. Тило, издан известною фирмою К. Риккера, под названием Grundlagen der Chemie von D. Mendelejeff, 1891 (цена 24 марки).

[6] Французский перевод начат г. Аскинази с 5-го издания в 1894 г. и известен мне лишь по корректурам, высланным издателем Tignol из Парижа.

[7] 5-е издание не только значительно дополнено, сравнительно с предшествующими изданиями, но в нем строже, чем во всех предыдущих, проведены начала периодической системы элементов и введено распределение изложения на главный текст и выноски, где собраны подробности, без которых возможно

начальное знакомство с химиею. Это 5-е издание разошлось скорее, чем я мог ожидать, а потому вместо издания обещанного в нем дополнительного выпуска (о новейших химических открытиях) мне пришлось приступить к этому новому изданию всего сочинения.

Из пятой главы

Азот и воздух

[162] [**4 bis**] Лорд Релей в 1894 г., определяя в одном и том же шаре вес объема тщательно очищенного азота, нашел, что газ, полученный из воздуха чрез действие накаленной меди (или железа или чрез отнятие кислорода закисью железа), всегда оказывается на $^1/_{200}$ тяжелее азота, полученного из его соединений, например из окиси или закиси азота, разложенной накаленным порошковатым железом, или из аммиачной соли азотистой кислоты. Для азота из воздуха получился при 0° и при давлении 760,4 мм. вес = 2, 310 гр, а для азота, полученного из его соединений, — 2,299 гр. Эта разность около одной 200-й не могла быть объяснена недостатками очищения (или несовершенством определений) и послужила к замечательному открытию в воздухе подмеси тяжелого газа, о чем говорится далее в выноске **16 bis**.

[165] [**16 bis**] К числу давно и хорошо известных составных начал воздуха ныне, благодаря замечательному исследованию, сделанному летом 1894 г. англичанами лордом Релеем (Rayleigh) и В. Рамзаем (W. Ramsay), должно причислить содержание в воздухе, до 1% по объему, тяжелого (плотность около 19, если H = 1) недеятельного — как азот — газа, который открыт благодаря наблюдениям Релея над плотностью азота, о чем сказано в выноске **4 bis.** Газ этот доныне определялся вместе с азотом, потому что ни с водородом в эвдиометрах, ни с медью в весовом способе определения состава воздуха он не соединяется, а потому остается вместе с азотом. Отделен он от азота на основании того, что магний при накаливании поглощает азот, а этот газ остается непоглощенным и оказывается имеющим плот[166]ность, почти в полтора раза большую, чем азот (не полимер ли это азота N^3?). Известно ныне затем еще, что эта составная часть воздуха дает светящий спектр, содержащий яркие голубые линии, наблюдаемые в спектре азота. Что это за газ, какой его состав и свойства, в какие он вступает соединения и как его назвать — еще ничего не известно, потому что самое открытие его только что произведено. Если во время печатания этого издания «Основы химии» появятся (после августа 1894 г.) новые, более обстоятельные сведения об указанном предмете, они будут помещены в конце книги — пред указателем.

Из тринадцатой главы

Калий, рубидий, цезий и литий
Спектральные исследования

[395] . . . в световых исследованиях найден способ определить состав недоступных нам небесных светил, и в этом отношении после Кирхгофа сделано уже многое, и по спектру многих небесных светил в них открыты совершающиеся изменения [34] и многие из простых тел, [396] известных нам с достоверностию на земле [35]. Из этого должно заключить, что во всей вселенной простые тела те же, как и на земле, и что при такой степени жара, какая свойственна солнцу, еще не разрушились и не изменились те простые тела, какие мы признаем элементами химии. Высокая же температура составляет одно из тех условий, при котором легче всего распадаются сложные тела, а потому если бы натрий или подобные ему элементы были телами сложными, то в жару солнца они, по всей вероятности, разложились бы на составные части.

[34] Великий интерес и обширность астрофизических определений, касающихся солнца, комет, звезд, туманностей и т. п., делает эту новую область естествознания весьма важною. . . [396] . . . Большинство звезд дают ясный спектр водорода, в звездных туманностях виден, кроме того, обыкновенный спектр азота. Из сведений о спектрах звезд Локьер выводит их систему, показывая, что одни из звезд находятся в периоде повышающейся температуры (образования или сложения), другие — охлаждения. Вообще же в астрофизических наблюдениях спектров небесных светил виден один из интереснейших предметов новейшего естествознания.

[35] На солнце и звездах необходимо по спектральным исследованиям признать существование массы известных химии элементов. Гюггенс, Секки, Локьер и другие доставили для этого много материалов. Свод сведений об этом предмете дан проф. И. А. Клейбером в Журн. Русского Физико-химического общества за 1885 год (XVIII—146). Сверх того, признают особый элемент *гелий*, характеризующийся линиею (длина волны которой 587,5, около D), очень ярко видимою в выступах (протуберанциях) и пятнах солнца, но не принадлежащею ни одному из известных элементов и не воспроизводимою в виде обращенной черной линии. Такое заключение, быть может, и справедливо, то есть, быть может, откроется простое тело, которому свойствен спектр гелия, но может

оказаться, что линия гелия принадлежит одному из известных элементов, потому что с переменою температур, давлений и соединений спектры изменяются по яркости и положению видимых линий. Так, например, в самом конце спектра кальция Локьер мог видеть при сравнительно низких температурах только линию 423, при повышении температуры являются 397 и 393, а при еще большем повышении линия 423 совершенно уже невидима.

[398] [37] ...Можно надеяться, что с течением времени спектроскопические исследования уяснят некоторые стороны теоретических (философских) требований химии... Hartley, Ciamician, сличая спектры сходственных элементов (напр.: Cl^2, Br^2, J^2), успели подметить в них определенные черты сходства (гомологию)...

Из пятнадцатой главы

Сходство элементов и периодический закон

...[439] [7] элементы VI группы, по-видимому, также особо склонны образовать перекиси R^2O^7, но ныне, по моему мнению, еще рано приступать к обобщению этого предмета не только потому, что он принадлежит к числу новых, мало (далеко не для всех элементов) обработанных, но и потому особенно, что во многих случаях известны лишь гидраты, напр. $Mo^2H^2O^8$, а они, быть может, суть лишь соединения перекиси водорода, напр. $Mo^2H^2O^4 = 2MoO^3 + H^2O^2$; профессор же Шене показал, что H^2O^2 и BaO обладают способностию соединяться как между собою, так и с другими окислами. Тем не менее в приводимой далее (стр. 456) общей таблице, выражающей периодические свойства элементов, я старался совокупить сведения о всех известных перекисных соединениях, характерным признаком которых должно считать способность во многих обстоятельствах образовать перекись водорода.

[445] [**11 bis**] Истинные перекиси (см. вып. 7), подобные H^2O^2, BaO^2, S^2O^7 (гл. 20), не могут быть смешиваемы с настоящими солеобразными окислами, даже содержащими много кислорода (как, например N^2O^5, CrO^3 и т. п.), хотя те и другие легко окисляют. Разность видна в коренных свойствах; солеобразные окислы отвечают воде, перекиси же соответствуют по реакциям и происхождению перекиси водорода. В различии Na^2O и Na^2O^2 (гл. 12) это ясно уже видно. Поэтому у перекисей должно ждать своей периодичности. Элемент R, дающий высшую степень окисления R^2O^n, может давать как низшие степени окисления R^2O^{n-m} (где m очевидно менее n), так и перекиси R^2O^{n+1}, R^2O^{n+2} или с еще большим содержанием кислорода. Эта область окислов, на которую лишь недавно (Бертело, Пиччини и др.)

обратили должное внимание, быть может откроет, при дальнейших исследованиях, возможность обобщения способности элементов давать непрочные сложные высшие формы соединений, например двойные соли, и здесь, по мнению моему, должно ждать в недалеком будущем новых важных открытий. В современной же химии соли, соляные окислы, водородные соединения и отвечающие им формы других соединений элементов составляют пока важнейшую весьма сложную задачу обобщений, которым и удовлетворяет периодический закон в его современной форме, ведущей свое начало от того ее состояния, которое дало возможность предугадать (см. далее) неизвестные дотоле элементы (Ga, Sc и Ge), их свойства и многие подробности, касающиеся их соединений. Пока те усовершенствования в периодической системе, которые предложены проф. Флавицким (Казань), проф. Harperath (Cordoba в Аргентинской республ.), Ugo Alvisi (в Италии) и другими, не дадут подобных же реальных последствий, я считаю возможным над ними особо не останавливаться.

Из семнадцатой главы

Бор, алюминий и сходные с ними металлы из III группы

[496] Галлий, индий и таллий принадлежат к нечетным рядам, а в III группе должно ждать элементов четных рядов, отвечающих Ca, Sr, Ba из II-й группы. Элементы эти должны в окислах R^2O^3 быть основаниями более резкими, чем глинозем, подобно тому как Ca, Sr, Ba дают основания более энергические, чем Mg, Zn, Cd. Такими элементами представляются *иттрий* и *иттербий*, найденные в редком шведском минерале гадолините, а потому и называемые гадолинитовыми металлами. Сюда же относится стоящий между двумя вышеназванными *лантан*, сопровождающий в минерале церите два других металла, *церий* и *дидим*, а потому относящийся к числу церитовых металлов. Все они и несколько иных их спутников дают основн. окислы R^2O^3. Прежде придавали им формулу RO, применение же периодической системы заставило считать их элементами III и IV групп, что и подтвердилось определением теплоемкости металлов [42], а более всего тем, что Нильсон и Клеве,

исследуя гадолинитовые металлы в 1879 г., открыли, что в них содержится особый очень редкий элемент *скандий*, совершенно соответствующий по величине атомного веса Sc=44 и по всем свойствам заранее предсказанному, на основании периодической системы, металлу *экабору*, которого качества были определены, считая церитовые и гадолинитовые металлы образующими окислы R^2O^3 [43].

[497] Краткость предлагаемого сочинения и великая редкость упомянутых элементов дают мне право избежать их описания, тем более что начала пе[498]риодической системы дают возможность предвидеть многие их свойства и практическое применение (в медицине применяют щавелевоцериевую соль, в сте[499]клоделии — окись дидима, для освещения применяют накаливание смеси окислов лантана и сходных с ним металлов, п. ч. такая смесь накаленная издает яркий белый свет) их очень ограниченно уже по причине большой редкости в природе и трудности взаимного разделения.

{Выноски}

[496] [42] Теплоемкость церия, определенная (1870) мною, а затем подтвержденная Гиллебрандтом, оказалась отвечающею тому изменению атомного веса церия, по которому двум окисям его должно приписать состав Ce^2O^3 и CeO^2. Гиллебрандт получил, сверх того, разлагая гальваническим током соли, металлические лантан и дидимий и нашел, что их теплоемкости близки к цериевой и к 0,04, а потому и им справедливо приписать атомный вес, близкий к цериевому, как это и сделано было на основании периодического закона. Окиси иттрия до 1870 г. также приписывали формулу RO. Вновь определив эквивалент окиси иттрия (по отношению к воде) и найдя его=74,6, я считал необходимым и ей придать состав Y^2O^3 на основании того, что тогда она получила правильное место в системе. Если эквивалент окиси к воде=74,6, то в окиси содержится 58,6 металла на 16 кислорода, следовательно одна весовая часть водорода заменяется 29,3 иттрия и если его счесть двуэквивалентным (окись RO), то по весу атома 58,6 иттрий не находит места во II группе. Если же счесть его трехэквивалентным, то есть окиси придать формулу R^2O^3, а солям RX^3, то Y=88 и тогда ему открывалось свободное место в III группе, в 6 ряде, вслед за Rb и Sr. Эти изменения в атомных весах церитовых и гадолинитовых металлов были затем приняты Клеве и другими исследователями, которые ныне всем вновь открываемым окислам этих металлов придают уже состав R^2O^3. Но до сих пор место

в системе элементов некоторых (например, гольмия, тулия, самария и др.) не определилось, за недостатком уверенности в свойствах и чистоте.

[43] Так, например, в 1871 году в журнале Русского Физико-Химич. Общества (стр. 45) и в Liebig's Annalen Supplem. VIII — 198 для экабора я вывел, на основании периодического [497] закона, атомный вес 44, а Нильсон в 1880 году для скандия, который и есть экабор, нашел Sc=44,03. Надо было ожидать для окиси экабора, что она будет иметь уд. вес около 3,5 и будет ясным, хотя и слабым основанием, дающим бесцветные соли. Это и оказалось для окиси скандия. Описав скандий, Нильсон и Клеве признают, что совершенно особый его интерес состоит именно в полном тождестве его с ожидаемым экабором. А это правильное предугадывание свойств могло случиться именно только при допущении того изменения в атомных весах церитовых и гадолинитовых элементов, которое было одним из первых пунктов применения периодической системы элементов к фактическому запасу химии. В первых моих статьях, а именно в Бюллетенях СПб. Академии, т. VIII (1870), в Liebig's Annalen (l. c., стр. 168) и др., я особенно настаивал именно на необходимости изменения принятых до тех пор атомных весов Ce, La, Di, Y. Клеве, Гоглунд, Гиллебрант и Нортон, особенно же Браунер, а за ними все ныне приняли предложенное изменение и дали новые доказательства в пользу предложенных изменений атомных весов. Особенно важно было изучение фтористых соединений. Относя церий к IV группе, должно было придать его высшей окиси состав CeO^2, ее соединениям состав CeX^4, а низшей окиси Ce^2O^3 или CeX^3. Браунер получил соответственно первой {соли} CeF^4H^2O и двойную кристаллическую соль $3KF2CeF^42H^2O$, без подмеси соединений низшей степени CeX^3, что обыкновенно бывает с большинством солей, отвечающих CeX^4. Из формул, тотчас приведенных, и из таблицы элементов видно, что Ce и Di относятся не к III группе, которая теперь описывается, но ради удобства изложения мы упоминаем теперь же о них, так как у всех церитовых и гадолинитовых металлов есть много общего. Редкие в природе, во многом сходные, друг друга всегда сопровождающие, трудно друг от друга отделяемые и стоящие вместе в периодической системе элементов, металлы эти приобрели интерес вследствие того, что над их изучением в 70-х годах работали Мариньяк, Делафонтен, Соре, Лекок де-Буабодран, Браунер, Клеве, Нильсон, их упсальские ученики и другие.

Церитовые и гадолинитовые металлы встречаются в редких кремнеземистых минералах Швеции, Америки, Урала и Байкала, как церит (в Швеции), гадолинит и ортит, да в еще более редких минералах, образованных титановою, ниобовою и танталовою кислотами, каковы норвежский и американский евксенит, уральский, американский и норвежский самарскит, и еще в немногих фтористых и фосфорнокислых минералах. Из последних, в Бразилии и Сев. Каролине, найден в довольно значительных количествах монацит, содержащий фосфорнокислую соль церия $CePO^4$ (=$Ce^2O^3P^2O^5$) с подмесью дидима, тория и лантана

(по анализам W. Edron, Shapleigh), и его ныне стали применять для получения той смеси окислов редких металлов (особенно ThO^2, Ce^2O^3, La^2O^3 и др.), которую употребляют для накаливания в некоптящем газовом пламени ради получения ярко-белого света (по предложению Ауера фон-Вельсбаха), так как опыт показал, что при этом для данного количества света расходуется меньше светильного газа и для освещения можно применять несветящее пламя (например, водяного газа). Недостаток в первоначальном материале для исследования вместе со сложностию и трудностию отделения окислов друг от друга служит главною причиною неполного изучения состава соединений названных редких металлов. Церит есть наиболее доступный из минералов этого рода. В нем, кроме кремнезема, содержится более половины окиси церия, лантана (от 4%) и дидима. Разложение его порошка крепкою серною кислотою дает сернокислые соли, которые все в воде растворимы. Подобно этому разлагаются и другие указанные выше минералы. Раствор солей осаждают свободною щавелевою кислотою, которая дает не растворимые в воде и слабых кислотах соли со всеми церитовыми и гадолинитовыми окисями. Прокаливая щавелевые соли, получают самые окислы. При прокаливании на воздухе церий из своей обычной окиси Ce^2O^3 переходит в высшую окись CeO^2, которая есть основание столь слабое, что соли его разлагаются водою и в слабой азотной кислоте нерастворимо. Поэтому всегда можно многими прокаливаниями и растворениями удалить всю окись церия. Дальнейшее деление основывается преимущественно на шести приемах, употреблявшихся разными исследователями.

А) Обработывают раствор смеси солей избытком твердой сернокалиевой соли. При этом происходят двойные соли в роде $Ce^2(SO^4)^3 3K^2SO^4$. Гадолинитовые металлы, а именно, Y, Yb, Er, остаются тогда в растворе, то есть их двойные соли растворимы в растворе K^2SO^4, а церитовые металлы, именно Ce, La, Di, осаждаются, то есть их двойные соли нерастворимы в насыщенном растворе K^2SO^4. Этот обычный способ деления оказывается, однако, по исследованиям Мариньяка, настолько недостаточным, что в растворимой части остается много Di и других металлов, которые, будучи в смеси, растворяются, а в отдельности нерастворимы. Так, эрбий и тербий находятся и в растворе и в осадке. Тем не менее укажем, что к растворимым относятся: Be, Y, Er, $Yb_{\odot}^{\odot}$, а к нерастворимым: Sc, Ce, La, Di, Th. Нерастворимая (в раствор. K^2SO^4) соль скандия обладает, например, составом $Sc^2(SO^4)^3 3K^2SO^4$.

Б) Окислы, полученные прокаливанием щавелевых солей, растворяют в азотной кислоте (азотнокислые соли церитов легко дают двойные соли с щелочными металлами, и некоторые, напр. аммиачнолантановая соль, [498] отлично кристаллизуются, их следовало бы изучить и применить для разделения), раствор испаряют досуха и остаток плавят. Всякие азотнокислые соли разрушаются в жару. Соли Al, Fe и т. п. очень легко. Соли гадолинитов и церитов также легко (хоть и труднее вышеупомянутых), но в различной степени и после-

довательности, так что, доводя разложение до его начала, можно разрушить только соли одного металла, не тронув другие или оставив эти в состоянии растворимых основных солей. Способ этот, как и предшествующий и два остальных, приходилось повторять исследователям до 70 раз, чтобы достичь сколько-либо постоянного продукта, не меняющего свойств, то есть такого, у которого разложившаяся и неразложившаяся части содержат одну и ту же окись. Прием этот, указанный Берлином, разработан Бунзеном и в руках Мариньяка и Нильсона дал результаты наиболее ясные, особенно для выделения из гадолинитовых металлов иттербия и скандия.

В) Раствор солей осаждается отчасти (дробное осаждение) аммиаком, то есть смешивается с количеством аммиака, не достаточным для осаждения всего количества оснований, а только их доли. Так, из смеси солей Di и La сперва осаждается гидрат окиси дидима. Повторяя растворение осадка и дробное осаждение, можно достичь иногда разделения, хотя полное очищение едва ли возможно.

Г) Соли муравьиной кислоты, представляя различную степень растворимости (для La 420 частей воды на 1 часть соли; {для} Di — 221; Ce — 360; Y, Er легко растворимы⊙⊙), дают возможность дробным растворением и осаждением отделять некоторые гадолинитовые металлы друг от друга, как указали Бунзен и Бар, Клеве и другие.

Д) Крюс (1893) пользуется дробным осаждением спиртовых растворов хлористых металлов при помощи раствора амилена и этим путем отделяет, напр., эрбий, тербий и др. Наконец

Е) Для отделения окиси тория ThO^2 (гл. 18, вын. 59) пользуются ее растворимостию в растворе соды.

Лучших способов разделения неизвестно — так сходственны между собою описываемые металлы. *Способов различения* также немного, и к вышеуказанным можно прибавить только следующие четыре:

а) Способностию окисляться в высшую степень окисления. Этим особенно характеризуется церий, дающий Ce^2O^3 и CeO^2 или Ce^2O^4. Дидим также дает одну степень окисления, бесцветную Di^2O^3, способную образовать соли (лилового цвета), а другую⊙⊙, по Браунеру, Di^2O^5, темно-коричневую, солей не дающую, сколько то известно, и действующую окислительно (как и CeO^2), как высшие степени окисления Te, Mn, Pb и др. Лантан, иттрий и многие другие такому окислению не подвергаются. Подмесь высших степеней окисления узнается прокаливанием в струе водорода, причем высшие окислы восстановляются в низшие, а они не изменяются.

б) Большинство солей гадолинитовых и церитовых металлов бесцветны, но соли дидима и эрбия розового цвета, соли высшей окиси церия CeX^4 желтого цвета, высшая окись тербия — желтого цвета и т. п. Так, сперва из гадолинита

получили иттрий, дающий бесцветные, и эрбий, дающий розовые соли. Затем оказалось, что соли эрбия прежних исследователей содержат массу бесцветных солей скандия, иттербия и др., так что окрашивание определяется иногда присутствием малой подмеси, как это в минералах давно известно, а потому этот признак нельзя считать хорошим.

в) Соли дидимия, самария, гольмия ⊙⊙ и др. в твердом виде и в растворах дают характерные спектры поглощения, как это мы упоминали в главе 13-й и что связано, конечно, с цветом солей. Важнее всего при этом заметить, что металлы, не дающие спектра поглощения, напр. La, Y, Sc, Yb, могут быть получены без подмеси Di, Sm⊙⊙ и т. п., дающих спектр поглощения, потому что подмесь последних легко узнать перед спектроскопом, но подмесь первых ко вторым узнать нельзя, а потому очищение первых доведено до большей меры, чем вторых. Заметим при этом, что чувствительность спектральной реакции на дидимий так велика, что при длине слоя раствора в $^1/_2$ метра можно узнать этим способом содержание 1 части окиси дидимия (в виде соли) и в 40000 частей воды. Этим путем Косса определил присутствие дидима (вместе с Ce и La) в апатитах, известняках, костях и золе растений. Главная группа темных линий дидимия отвечает длине волн от 580 до 570 мил. мм, второстепенные около 520, 730, 480 и др. Главные полосы поглощения самария суть: 472—486, 417, 500 и 559. Сверх того, Крукс (Crookes) применил для различения и открытия редких металлов исследование спектра того фосфорического света, который издают некоторые земли в полной почти пустоте, когда чрез нее проходят электрические разряды. Но, повидимому, на эти спектры столь сильно влияют малейшие подмеси иных окисей (напр., Bi, Ur), что по этому способу не удается улавливать коренные различия окислов. Сверх того, определяют и для различия элементов применяют спектры, получаемые при прохождении искр из растворов или порошков солей, но так как спектры меняются от температуры и упругости (концентрации), то и этот прием нельзя считать за несомненный.

г) Важнейшим различительным признаком отдельных металлических окисей служит прямое *определение их эквивалента в отношении к воде*, то есть весового количества окиси, соединяющегося (как вода) с 80 весовыми частями SO^3, для образования средней соли. Для этого окись взвешивают [499], растворяют в азотной кислоте, прибавляют серной, испаряют досуха на водяной ванне, а потом на голом огне, достаточно сильно, чтобы изгнать избыток серной кислоты, но не столь сильно, чтобы разложить соль (тогда соль не совершенно в воде растворима); определяя вес окиси и безводной сернокислой соли, узнают эквивалент окиси. Привожу числа, наиболее достоверные в этом отношении:⊙⊙ окись скандия 45,35 (Нильсон), окись иттрия 75,7 (Клеве, {a} — по моему определению 1871 года — 74,6), закись, то есть низшая степень окисления церия, по разным исследователям (Бунзен, Биориг и др.), от 108 до 111, высшая степень

окисления церия от 85 до 87, окись лантана, по Браунеру, 108, окись дидимия (в солях обыкновенной низшей степени окисления) около 112 (Мариньяк, Браунер, Клеве), окись самария около 116 (Клеве), окись иттербия 131,3 (Нильсон). Считаю неизлишним обратить здесь внимание на то, что эквиваленты окисей по воде для всех гадолинитовых и церитовых металлов распадаются на 4 группы с довольно постоянною разностию, близкою к 30. В первой группе окись скандия с эквивалентом 45, во второй окись иттрия 76, в третьей окиси La, Ce, Di, Sm с эквивалентом около 110, в четвертой окиси Er, Yb, Th с эквивалентом окиси около 131. Обычная разность периодов близка к 45. А потому, если всем окисям придать форму R^2O^3, то есть утроить вес эквивалента окиси, получится разность групп, близкая к 90, что и составит на 2 пая металла обычную периодическую разность 45. Если окислам всех подобных элементов придать один и тот же состав R^2O^3 (как ныне и признают обыкновенно, не имея для того во многих случаях достаточных оснований), то получаются следующие атомные веса: Sc=44, Y=89, La=138, Ce=140, Di=144 (неодима 140, празеодима 144), Sm=150, Yb=173, также для тербия 147, альфа-иттрия 157, гольмия 162, эрбия 166, тулия 170, деципия 171. Заметим, что здесь могут быть случаи основных солей, что не принимают во внимание. Если бы, напр., элемент с атомным весом 90 давал окись RO^2 и соли ROX^2, то, считая его окись R^2O^3, ему придали бы вес атома 159.

Все признаки, отличающие многие гадолинитовые и церитовые элементы, недостаточно твердо установлены в некоторых случаях (напр., для деципия, тулия, гольмия, неодима и др.). Но ныне тверже всех установленными должно считать Y, Sc, Ce и La. Для дидимия, например, и поныне еще много сомнительного. Открытый в 1842 г. Мозандером, вслед за лантаном, дидимий отличается от него своим спектром поглощения и лилово-красным цветом своих солей. Делафонтен (1878) выделил из него самарий. Вельсбах показал, что в нем содержатся два особых элемента: неодим (соли его синевато-красного цвета) и празеодим (соли его яблочно-зеленого цвета), а Беккерель (1887), изучая спектр поглощения кристаллов, признает содержание шести особых элементов. Поэтому во многих из признаваемых ныне элементов, вероятно, имеется смесь разных и ныне в самостоятельности их нет надлежащей уверенности. Что касается Y, Sc, Ce и La, установленных несомненно, то по их большой редкости в природе и химической практике я считаю излишним их описывать в руководстве, столь элементарном, как предлагаемое. Заметим, что Винклер (1891) получил водородное соединение лантана, состав которого (по Браунеру) La^2H^3, как и следует ждать, вследствие состава Na^2H, Mg^2H^2 и т. д. К. Винклер (1891), восстановляя CeO^2 магнием, заметил также быстрое поглощение водорода и показал, что при этом происходит водородистый церий CeH^2, отвечающий CaH и т. п. щелочноземельным водородистым металлам (гл. 14, вын. 63).

(«Основы химии», изд. 6, СПб., 1895, стр. VII—X, 2, 162, 165, 166, 395—396, 398, 439, 445, 496—499)

3s

{ОТКРЫТИЕ ЭЛЕКТРОНА И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ}

Из седьмого издания «Основ химии»

(ноябрь 1902 г.)

Из предисловия к 7-му изданию

[VII] Следя пристально, со времени Берцелиуса, Либиха, Дюма и Жерара, за всеми крупными успехами химических знаний, видя перед глазами торжество многого, сперва незаметного, и падение немалого числа обольстительного, невольно приобретаешь склонность анализировать вновь выступающее и это стремишься передать читателям «Основ химии», если такой анализ помогает правильному, на мой взгляд, пониманию и обобщению химических элементов. Внимательно вновь обрабатывая это издание, я не упускал из вида, что мне уже едва ли придется вырабатывать еще новое издание этой книги, а потому ныне о многом я высказываюсь определеннее, чем в предшествующих изданиях.

...[5] я желаю возбудить пытливость и если нередко прибегаю к выражению своих личных мнений, то стремлюсь при этом не скрывать ни того, что направляет мысль в другие стороны, ни тех воззрений, с существом которых не могу согласиться. Таковы, например, мысли, признающие «электролитическую диссоциацию»... в солеобразных растворах, сложение химических элементов из единой первичной материи и т. д. Стараясь кратко, но возможно точно и объективно передать наблюденные факты, я стремлюсь, насколько умею, осветить их мыслию и сгруппировать в отчетливые и реальные образы, открывающие перспективы для будущих научных исследований. Ничего — из того, что мне стало известным и что я считал достоверным и поучительным, — я старался не обходить умолчанием, хотя бы то противоречило моим воззрениям. Немало поработавши над собранием введенных частностей, я, однако, далек от мысли, что достиг всей возможной полноты собрания поучительнейшего в учении о химических элементах.

[VIII] Возврат к электрохимизму, столь явный у последователей гипотезы об «электролитической диссоциации», и признание распадения атомов на «электроны», на мой взгляд, только усложняют и

ничуть не выясняют дело, столь реальное со времен Лавуазье, как химическое превращение веществ, приведшее к признанию элементарных; весомых и неизменяющихся атомов простых тел. В определении массы нашлось средство разобраться и овладеть химическими превращениями веществ, дойти до атомов, и масса же атомов, по периодическому закону, оказалась влияющею на все их коренные химические свойства. Следовательно, химия в своих началах твердо встала на реальную почву Галилея, Ньютона и Лавуазье, и чтоб идти далее в познании самих атомов, неизбежно выяснить опытным путем исходные понятия о массе, о притяжении и об «эфире», иначе реализм опять сам откроет двери метафизическим и метахимическим представлениям, подобным флогистону и разным мистическим бредням. С своей стороны, я стараюсь остаться верным заветам реализма Ньютона и Лавуазье и глубоко желал бы внушить такую же склонность молодым русским читателям, для которых и писал эту книгу.

В этом, 7-м, издании я не считал необходимым изменить ни одной существенной черты начального труда, но дополнил изложение передачею многих вновь найденных частностей. В этом отношении незаменимую мне помощь оказал мой дорогой друг, профессор Пражского Университета Богуслав Францевич Браунер, описав «Элементы редких земель» (стр. 519—530) в чрезвычайно полной, хотя и краткой статье, составленной по моей просьбе. Тут скопилось за последние годы очень много нового, и надо быть таким знатоком «редких земель», каков Б. Ф. Браунер, чтобы разобраться в этом сложном, трудном и еще едва ли сколько-нибудь законченном предмете, в котором проверка затруднена не только своеобразностию и сходственностию многих начальных отношений, но и трудностями в получении сырого природного материала. Профессор же Браунер сам много внес в историю этого предмета, и его статья полна самостоятельности и глубокого интереса. Приношу ему за нее глубокую благодарность и полагаю, что русские химики извлекут большую пользу из этой статьи славянского ученого.

Из Введения

[19] Затем есть некоторое основание признавать самостоятельность металлов: Актиния, Полония и Радия ⦿ (открыт г-жею Кюри), входящих в состав так называемых радиоактивных соединений, составляющих небольшую подмесь природных соединений урана и тория.

Сверх этих 77, между простыми телами считаются: гадолиний, тербий, тулий, гольмий, каролиний и несколько других. Но их свойства и соединения, по великой редкости в природе, еще мало известны и даже самостоятельность [29] некоторых из них окончательно не установлена.

[29] О таких спорных и сомнительных простых телах почти не может быть речи в кратком общем руководстве химии.

Из четвертой главы

Озон и перекись водорода. Закон Дальтона

[157] **[30 bis]** С материальным, но невесомым, химически действующим, но химически весомых тел не дающим эфиром современное естествознание стремится, но еще не умеет разбираться с должною ясностью. Это составляет одну из задач науки, завещанной XIX веком.

Из пятой главы

Азот и воздух

[182] [64] О том положении, которое занимают аналоги аргона в периодической системе элементов между галоидами и щелочными металлами, мне сделано было первое сообщение самим Рамзаем в 1900 г. (см. выше), затем об этом предмете Рамзай публиковал статью, а в 1902 об этом же предмете писали многие, между прочим Н. Н. Бекетов, Піччини и другие. С своей стороны, заметив вышеуказанную правильность, я более, чем прежде, стал склоняться к тому, что аргон и его аналоги суть элементарные вещества с особою совокупностию свойств, стоящие отнюдь не в VIII группе (как думают некоторые), а образующие особую (нулевую) группу.

Из пятнадцатой главы

Сходство элементов и периодический закон

[461] [9 bis] Если идти от I группы к VIII, то замечается некоторое уменьшение числа аналогов. В нечетных рядах I группы пять аналогов (H, Na, Cu, Ag, Au), во II группе четыре (Mg, Zn, Cd, Hg); то же в III, IV и V группах, но в VI группе только три (S, Se, Te), то же в VII и в VIII. В четных рядах замечается примерно то же самое уменьшение числа аналогов. Если же принять в нулевой группе в четных рядах, кроме He, Ar, Kr, Xe и Ne, еще в нулевом ряде легчайший элемент (вын. 8 tri), то окажется также пять аналогов, но для нечетных рядов только два — в 1-м и 3-м ряде. Очевидно, что, причисляя типические элементы малых периодов к соответствующим элементам больших периодов, в нулевой группе всего можно ждать семь элементов, в I группе — шесть (H, Li, Na, K, Rb, Cs), а в следующих группах все меньше и меньше, например в VI группе четыре элемента (O, S, Se, Te), а в VIII группе только по три.

[468] [16 bis] . . . если бы химические знания развились ранее физико-механических, то можно было бы счесть, что атомные количества простых тел совершенно самостоятельны по своей природе и действуют во всех как химических, так и физико-механических отношениях пропорционально своему весу, т. е. массы, одинаковые в механическом смысле, содержат не одинаковое количество вещества, а массы с одинаковым количеством вещества, т. е. с одинаковым числом различных атомов, действуют физико-механически (т. е. на заметных расстояниях) неодинаково и пропорционально присущим им особенностям, сохраняющимся как тогда, когда атомы дают простые тела, так и тогда, когда они входят во всякие сочетания.

(«Основы химии», изд. 7, СПб., 1903, стр. VII, VIII, 19, 157, 181, 461, 468)

4s

{ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ}

Из восьмого издания «Основ химии»

(июль 1905 г.)

Из Введения

[9] Раздробляя, таким образом, вещества на их составные части, доходят, наконец, до таких, которые уже никакими возможными способами нельзя разделить на два или несколько других или из чего-

либо составить. Такие вещества могут только соединяться между собою или действовать на другие тела. Такие вещества, которые не могут быть ни составлены из чего-либо, ни разложены на какие-либо другие, называются *простыми*. Итак, все однородные вещества могут быть разделены на простые и сложные. Это понятие введено в науку и удерживается в ней со времен того же Лавуазье. Число простых тел весьма невелико сравнительно с числом образуемых ими сложных тел. В настоящее время с положительною несомненностию известно около семидесяти пяти простых тел. Некоторые из них весьма редко встречаются в природе или находятся в незначительном количестве; число же простых тел, с соединениями которых мы обыкновенно обращаемся в общежитии, не более 25-ти.

Простые тела не способны превращаться друг в друга, по крайней мере до сих пор не замечено ни одного случая подобного превращения, а потому в настоящее время невозможно превратить один металл в другой, и до сих пор, несмотря на массу усилий, не отыскалось ни одного факта, который бы сколько-нибудь оправдывал мысль о сложности несомненно известных простых тел [23], таких, как, например, кислород, железо, сера и т. п. Следовательно, простые тела по понятию о них не способны к реакциям разложения. Поэтому как следствие из закона вечности вещества и из понятия о простом теле можно вывести, что количество каждого простого тела при всех химических превращениях остается постоянным. . .

[10] После установления понятия о простых телах ближайшей целью химии стало определение свойств сложных тел на основании определения количества и качества простых тел, в них входящих, изучение самых простых тел, определение того, какие и с какими свойствами сложные тела могут быть образованы каждым простым телом, и в постижении того, в чем состоит и какова связь простых тел в разных сложных веществах. Простое тело при этом служит исходом как первичное понятие, к которому сводятся все остальные. Если мы утверждаем, что такое-то простое тело входит в состав, данного сложного тела, если мы говорим, что в красной ртутной окиси заключается кислород, то мы этим не хотим сказать, что

кислород как газообразное вещество заключается в окиси ртути, а только желаем выразить те превращения, к которым способна красная ртутная окись, т. е. хотим сказать, что из красной ртутной окиси можно получить ртуть и кислород и что она может отдавать их различным другим телам, словом — хотим выразить только те превращения, к каким способна окись ртути. Говоря кратко, мы можем сказать, что **состав** сложного тела есть выражение тех превращений, к которым оно способно. В этом отношении полезно сделать ясное различие между понятием о простом теле как об *от*[11]-*дельном* однородном *веществе* и о нем же как о *вещественной части* или *элементе* сложных веществ. В красной ртутной окиси содержится не два простых тела: металл и газ, а два элемента: ртуть и кислород, дающих в отдельности металл и кислородный газ. Не ртуть как металл и не кислород в своем газообразном виде содержатся в красной ртутной окиси: в ней содержится только вещество этих простых тел, как в водяном паре содержится только вещество льда, но не самый лед или как в хлебе содержится вещество зерна, но не самое зерно. О существовании элемента можно сделать представление, не зная самого простого тела, а изучив только его соединения и зная, что они дают во всевозможных обстоятельствах вещества, не тождественные с другими, нам известными соединениями. Так, например, в отдельности долго не знали фтора, а между тем должны были признать его за особый элемент, потому что были известны его соединения с другими простыми телами и определено различие этих соединений от всех других сходственных сложных тел. Чтобы еще яснее уразуметь различие понятий о *простом теле* и **элементе** (или радикале, как говорил Лавуазье), необходимо заметить, что сложные тела также образуют новые, еще сложнейшие соединения. Из этих новых соединений нередко первоначальное сложное тело может быть извлечено совершенно теми же способами, какими и простые тела извлекаются из своих соответственных соединений. Притом многие простые тела существуют в различных видоизменениях, а элемент есть нечто, изменению не подлежащее. Так, углерод является в виде угля, графита и алмаза, которые суть различные

тела, притом простые, а элемент их один. Тот же углерод содержится и в углекислом газе, но в нем нет ни угля, ни графита, ни алмаза.

Многие простые тела, хотя и не все, имеют особый блеск, непрозрачность, ковкость, большую тепло- и электропроводность, какие свойственны металлам и их взаимным между собою сплавам. Но далеко не все простые тела суть **металлы**. Простые тела, не имеющие физических признаков, свойственных металлам, называют **металлоидами**. В резких примерах оба разряда простых тел ясно различаются, а во многих частных случаях различие не резко, а потому и не может служить основой для точного деления простых тел на две группы.

Во всяком случае понятие об элементах и простых телах составляет основу химических знаний, и если мы приводим здесь, с самого начала, список простых тел, то этим хотим обозначить состояние современных сведений об этом предмете. Всего признается до сих пор около 80-ти простых тел, но некоторые из них (около 6-ти) столь редко встречаются в природе и были получены в таких малых количествах, что сведения о них крайне недостаточны и неполны. В общераспространенных телах природы содержится весьма малое число простых тел. Изучение этих последних совершеннее, чем других, уже потому, что опыты и наблюдения над ними могли производиться большим числом исследователей. Распространеннейшие в природе элементы суть:

1) Водород	H	В воде, в организмах
2) Углерод	C	В организмах, каменных углях, известняках
3) Азот	N	В воздухе, в организмах
4) Кислород	O	В воздухе, воде, земле. Масса его наибольшая
5) Натрий	Na	В обыкновенной (поваренной) соли, во многих камнях
6) Магний	Mg	В морской воде, во многих камнях
7) Алюминий	Al	В камнях, глине

8)	Кремний	Si	В песке, глине, камнях
9)	Фосфор	P	В костях, золе растений, почве
10)	Сера	S	В колчеданах, гипсе, морской воде
[12] 11)	Хлор	Cl	В обыкновенной (поваренной) соли, в морской воде
12)	Калий	K	В камнях, золе растений, селитре
13)	Кальций	Ca	В известняках, гипсе, в организмах
14)	Железо	Fe	В почве, железных рудах, в организмах

Кроме того, следующие простые тела или их соединения, хотя мало распространены в природе, но применяются в общежитии или технике:

15)	Литий	Li	В медицине Li^2CO^3, в фотографии LiBr
16)	Бор	B	Бура $B^4Na^2O^7$, борная кислота BH^3O^3
17)	Фтор	F	Плавиковый шпат, CaF^2, плавиковая кислота HF
18)	Хром	Cr	Хромовый ангидрид CrO^3, хромпик $K^2Cr^2O^7$
19)	Марганец	Mn	Перекись марганца MnO^2, хамелеон $MnKO^4$
20)	Кобальт	Co	В смалте и синих стеклах
21)	Никкель	Ni	Им покрывают другие металлы (никелируют)
22)	Медь	Cu	Всем известный красный металл
23)	Цинк	Zn	Употребляется в листах, гальванических элементах, латуни и т. п.
24)	Мышьяк	As	Белый мышьяк (яд) As^2O^3
25)	Бром	Br	Бурая, летучая жидкость. Бромистый натрий NaBr
26)	Стронций	Sr	В бенгальских огнях SrN^2O^6
27)	Серебро	Ag	Всем известный белый металл
28)	Кадмий	Cd	Белый металл. Желтая краска CdS
29)	Олово	Sn	Всем известный металл

30)	Сурьма	Sb	В сплавах, напр. в типографском шрифте
31)	Иод	J	В морской воде; применяется в медицине и фотографии
32)	Барий	Ba	В тяжелом шпате $BaSO^4$, в подмеси к белилам
33)	Платина	Pt	Общеизвестные металлы
34)	Золото	Au	
35)	Ртуть	Hg	
36)	Свинец	Pb	
37)	Висмут	Bi	В медицине, в легкоплавких сплавах.

Менее применимы и встречаются в природе довольно редко, но хорошо известны следующие элементы и их соединения:

38) Бериллий	Be		45) Церий	Ce
39) Титан	Ti		46) Вольфрам	W
40) Ванадий	V		47) Осмий	Os
41) Селен	Se		48) Иридий	Ir
42) Цирконий	Zr		49) Талий	Tl
43) Молидбен	Mo		50) Торий	Th
44) Палладий	Pd		51) Уран	U.

Еще реже встречаются в природе, в практике же применения не имеют, но исследованы с некоторой полнотой соединения следующих элементов:

52) Скандий	Sc		61) Теллур	Te
53) Галлий	Ga		62) Цезий	Cs
54) Германий	Ge		63) Лантан	La
55) Рубидий	Rb		64) Неодим	Nd
56) Иттрий	Y		65) Празеодим	Pr
59) Ниобий	Nb		66) Самарий	Sm
58) Рутений	Ru		67) Иттербий	Yb
59) Родий	Rh		68) Ербий	Er
60) Индий	In		69) Тантал	Ta

Особую группу простых тел образуют затем газообразные вещества, открытые Рамзаем, входящие в небольшом количестве в состав воздуха и отличающиеся от всех других тем, что до сих пор не [13] удается получить ни одного их соединения с другими элементами:

70) Гелий He	73) Криптон Kr
71) Неон Ne	74) Ксенон Xe.
72) Аргон Ar	

Затем есть много оснований признавать самостоятельность 75) Радия, открытого г-жею Кюри, входящего в состав так называемых радиоактивных соединений, составляющих небольшую подмесь природных соединений урана и тория.⊙⊙

Присутствие многих обыкновеннейших на земле простых тел (напр., H, Na, Mg, Fe) с несомненностью доказано на отдаленных от нас светилах посредством исследования их света. Это убеждает в том, что та форма вещества, которая проявляется на земле в виде простых тел, имеет распространение во всей вселенной. А отчего в природе масса одних простых тел больше, чем других [24], мы еще не знаем.

Способность каждого простого тела соединяться с другими элементами и образовывать с ними сложные тела, большей или меньшей степени прочности, склонные давать новые, еще сложнейшие соединения, составляет основной характер каждого элемента. Так, например, сера соединяется легко и с металлами, и с кислородом, и с хлором, и с углеродом, серебро же и золото трудно вступают в соединения, и многие происходящие из них соединения не прочны, легко разлагаются при накаливании, а такие простые тела, как гелий, аргон и т. п., не удалось до сих пор получить в соединенном виде.

Из дополнений к Введению

[411] [23] Многие древние философы принимали одну первичную материю. Это отражается до нашего времени в постоянном стремлении уменьшить число простых тел, например доказать, что в броме содержится хлор или что хлор

содержит кислород. Множеством путей старались опытно и умозрительно доказать сложность простых тел. Все труды до сих пор были напрасны, и уверенность в том, что первичная материя не столь однородна, как хотелось бы уму в его первоначальном порыве скорого обобщения, укрепляется из года в год.

Самую слабую сторону понятия о простых телах составляет отрицательность определяющих признаков, данных Лавуазье и с тех пор господствующих в науке. Они *не разлагаются*, они друг в друга *не переходят*. На это должно заметить, что простые тела составляют крайнюю грань наших познаний о веществе, а в крайних пределах познаваемое всегда трудно определимо с положительной стороны. Притом для простых тел несомненно (из данных спектрального анализа), что они распространены до отдаленнейших от нас светил и что они выдерживают, не разлагаясь, самые высокие температуры, каких можно достичь.

Сверх 75 перечисленных, между простыми телами считаются: европий, гадолиний, тербий, тулий, гольмий, диспрозий и несколько других. Но их свойства и соединения, по великой редкости в природе, еще мало известны и даже самостоятельность некоторых из них окончательно не установлена.

[24] Кларк в Америке сделал приблизительный расчет содержания различных элементов в земной коре (до глубины 15 километров) и нашел, что главную массу (около 50%) составляет кислород, затем следует кремний (около 25%), Al, Fe и т. д., а количество водорода менее 1%, углерода едва составляет 0,21%, азота менее 0,03%, относительная же масса таких металлов, как Cu, Ni, Au, — ничтожна мала. Во всей массе земли, судя по ее плотности, можно думать (см. гл. 8), большой процент составляет железо.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 9—13, 411

T

{СООБЩЕНИЯ О СОСТАВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И О СИЛАХ, ДЕЙСТВУЮЩИХ В ВЕЩЕСТВЕ}

(1868—1890 гг.)

1t

{РЕФЕРАТЫ СООБЩЕНИЙ О СОСТАВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ}

Реферат сообщения {«Об открытии гидрата $NaCl \cdot 10H^2O$»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

5 декабря 1868 г.

[9] *Д. Менделеев* сообщил предварительную заметку об *определенности состава предельных насыщенных растворов*, особенно легко замечаемую для солей натрия. Пайное отношение между количеством воды и соли существует для температуры плавления солей. Так, поваренная соль дает при —23° раствор $NaCl \cdot 10H_2O$, глауберова соль и сода образуют при 34° растворы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Перегретый раствор этих последних солей выделяет соль с меньшим количеством воды или безводную, а в растворе остается, как кажется, пайное отношение соли к воде. Г. Менделеев считает, что при растворении солей должно отличать два случая, что при растворении газов: образование определенных растворов, т. е. химических, пайных соединений, и растворов, подобных поглощению таких газов, как кислород, азот и т. п.

(ЖРХО, т. I, вып. 1, 1869, стр. 9)

Реферат сообщения {«О криогидрате $NaCl \cdot 10H^2O$»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

6 марта 1875 г.

[147] Д. И. Менделеев напомнил, по поводу статьи Гутри (Philos. Magazine, 1875, № 1), о том, что он еще в 1868 г. открыл гидрат $NaCl \cdot 10H^2O$, ныне описанный Гутри, о чем заявил в заседании 5 декабря 1868 г. (см. ЖРХО, стр. 9) и в «Основах химии», I, стр. 695 (1-е изд., 1869). Менделеев доказал определенность состава этого и подобных ему гидратов тем, что взял раствор состава $NaCl \times \times 10H^2O$ (32,5 части NaCl на 100 частей H^2O) и, заморозив его вполне при —23°, расплавил *часть* твердой массы и слил жидкость. Она оказалась того же состава, как и остаток. Если взят был более крепкий раствор, то в остатке было большее содержание соли, ибо тогда образовался гидрат $NaCl \cdot 2H^2O$, а когда взято было меньше соли в растворе, остаток был более водянист, ибо заключал кристаллы льда. Тогда же М{енделеев} сопоставил эти свои наблюдения с исследованиями Рюдорфа над холодильными смесями и с вопросом о содержании в растворах определенных гидратов, для чего ему по[148]служили исходом понятия о плавлении солей в своей кристаллизационной воде и о явлениях, происходящих при плавлении таких солей, как $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$. Гидраты, открытые М{енделеевым}, суть предельные молекулярные соединения, отвечающие понятию, выраженному о них М{енделеевым} в 1871 г. (ЖРХО, III, стр. 249), и должны служить исходною точкою для согласования понятия о растворах и определенных химических соединениях. Свойства гидрата $NaCl \cdot 10H^2O$, данные Гутри, те же, какие наблюдал М{енделеев}. Так, температура —23°* прямо указана обоими

* Она указана в «Основах химии», I, стр. 695, где сказано: «. . . когда раствор имеет состав $NaCl \cdot 10H^2O$, он застывает вполне при —23° . . . в этом состоянии раствор поваренной соли есть определенное химическое соединение, как и многие другие растворы, как я показал недавно особым исследованием».

как постоянная температура плавления и образования гидрата. Близкую температуру (—21,3°) дает Рюдорф для холодильной смеси из снега и соли.

(ЖРХО, т. VII, вып. 4, 1875, стр. 147—148)

Реферат сообщения {«Заметка о растворах»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМ. ОБЩЕСТВА

5 января 1884 г.

[93] *Д. Менделеев* сообщает заметку о растворах. . . Менделеев высказывает, что исследования, направленные в сторону. . . могут доставить новое дополнение к материалам для суждения о внутренних силах, действующих при образовании растворов и других химических соединений.

(«ЖРФХО, т. XVI, вып. 1, 1884, отд. 1, стр. 93)

Реферат сообщения «Отношение плотности растворов к частному весу солей»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМ. ОБЩЕСТВА

2 февраля 1884 г.

[184] *Д. Менделеев* сообщает об отношении плотности соляных растворов к частичным весам растворенных солей. В 50-х годах Кремерс показал, что растворы пайных количеств *сходственных* солей в данном количестве воды (особенно Li, Na и K, или Ca, Sr, Ba, или Mg, Zn и Cd) обладают плотностями, возрастающими по мере

увеличения эквивалента того металла, который содержится в соли. Герлах, Фавр и Вальсон, Бендер, Гросганс и др. распространили вывод Кремерса в особых направлениях, но не обращали внимания на то, что явление возрастания плотности определяется частичным весом солей, а не эквивалентом их металла, а потому повторяется над растворами солей, содержащих металлы разных групп. Это видно, например, из ряда хлористых металлов, для которых удельные веса растворов наилучше исследованы.

$HCl + 100H^2O$	уд.	вес	при	15°—20°	1,010	Вес	частицы	36,5
$LiCl + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,014	»	»	42,5
$NaCl + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,023	»	»	58,5
$KCl + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,025	»	»	74,5

[185]

$MgCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,043	»	»	95
$CaCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,049	»	»	111
$MnCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,061 *	»	»	126
$ZnCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,063	»	»	136
$SrCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,074	»	»	158
$CdCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,083	»	»	183
$BaCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,098	»	»	208
$SnCl^4 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,106	»	»	259
$HgCl^2 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,128 **	»	»	271
$Fe^2Cl^6 + 100H^2O$	»	»	»	15°—20°	1,134	»	»	325

* Плотность вновь определена приблизительно Менделеевым, большинство же чисел взято из работ Кремерса, Герлаха, Мариньяка, Шульда, Томсена, Фавра, Вальсона и др.

** Сулема недостаточно растворима в воде, чтобы образовать $HgCl^2 100 H^2O$; вывод сделан по плотности раствора, содержащего почти вдвое менее соли, на основании предварительного наблюдения и предполагая известным закон изменения плотности с составом, о чем Менделеев сообщит впоследствии.

Плотности растворов явно возрастают вместе с частичными весами.

Вместо частичных весов нельзя взять ни веса эквивалентов солей, ни веса эквивалентов металлов — порядок соотношения разрушится тогда. Так, например, эквивалент хлористого кальция есть 55,5 и раствор этого количества соли в 100 H^2O или 1800 г воды имеет плотность 1,026, то есть большую, чем раствор $KCl+100H^2O$, хотя вес эквивалента $KCl=74{,}5$, гораздо больше, чем вес эквивалента $CaCl^2$, или 55,5. Кремерс не мог заметить указываемой правильности потому, что в его время между весами эквивалента и частицы не делалось должного различия.

Указанное выше соотношение не ограничивается растворами хлористых металлов, а идет почти так же и далее, потому что HBr ($D=1{,}030, M=81$)*, LiBr($D=1{,}032$, $M=87$), NaBr ($D=1{,}043$, $M=103$), KBr ($D=1{,}047$, $M=119$), $MgBr^2$ ($D=1{,}081$, $M=184$), $CaBr^2$ ($D=1{,}088$, $M=200$), $ZnBr^2$ ($D=1{,}106$, $M=225$), $SrBr^2$ ($D=1{,}115$, $M=247$), $CdBr^2$($D=1{,}120$, $M=272$), $BaBr^2$($D=1{,}133$, $M=297$), а также иодистые металлы от JH ($D=1{,}049$, $M=128$) до BaJ^2, даже иодноватая кислота HJO^3 ($D=1{,}081$, $M=176$), $AgNO^3$ ($D=1{,}076$, $M=170$) и многие другие вещества в растворах представляют такую же степень зависимости плотности от частичного веса, какая замечается для хлористых металлов.

[186] Вообще замечается для всех тел особый вид правильности соотношения между весом частицы и плотностью растворов, что Менделеев предполагает обследовать более подробно не только сводом имеющихся данных о плотностях растворов, но и при помощи новых опытов, уже начатых в его лаборатории. Особый интерес представляет при этом связь рассматриваемых отношений с природою элементов и периодическою их системою. Для сличений наиболее пригодны трудно определяемые, очень разбавленные растворы, о плот-

---

* D — удельный вес раствора одной частицы вещества в 100 частицах воды при 15°—20°, а M — частичный вес растворенного вещества. Сообщаемые числа часто требуют еще проверки.

ности которых, однако, есть возможность судить весьма точно, по закону изменения плотности с содержанием числа частиц растворенного тела на $100H^2O$...

(ЖРФХО, т. XVI, вып. 2, 1884, ч. химич., отд. 1, стр. 184—186)

Реферат сообщения {«Об определенных соединениях в растворах»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМ. О-ВА

7 мая 1887 г.

[335] *Д. И. Менделеев* сообщает, что. . . [336] предварительное испытание, произведенное вместе с г. Тищенко, показало, что C^2H^6O+ $+3H^2O$ кристаллизуется в смеси твердого угольного ангидрида и эфира, а раствор $C^2H^6O+12H^2O$, застывая в этой смеси, не отвердевает при —17°. Исследования этого рода, могущие уяснить природу криогидратов и стоящие в связи с первыми (Журн. Р. Ф.-Х. О., 1869, т. 1, стр. 9) опытами Менделеева в этом направлении, сделанными в 1868 г. (Гутри работал с криогидратами в 1875 г.), Менделеев станет продолжать. . .

(ЖРФХО, т. XIX, вып. 5, 1887, стр. 335—336)

2t

{ЗАМЕТКИ И РЕФЕРАТЫ СООБЩЕНИЙ О ХАРАКТЕРЕ СИЛ, ДЕЙСТВУЮЩИХ В ВЕЩЕСТВЕ}

Реферат сообщения {«О проверке законов Ньютона на малых расстояниях»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ЗАСЕДАНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

12 октября 1872 г.

[15] Менделеев обратил внимание членов Общества на некоторые особенности результатов обширных наблюдений Беля (1842) над среднею плотностью земли, произведенных крутильными весами по способу Мичеля и Кавендиша. Как в среднем результате, так и в выводе отдельных серий, при прочих равных обстоятельствах и введя все поправки, какие предложены Эри, получается плотность земли, меньшая для случая употребления свинцовых шаров, чем тогда, когда взяты шары цинковые или стеклянные, притом общий средний результат у Беля (5,67) больше, чем у Кавендиша и Рейха (5,44). Поэтому Менделеев выразил желание, чтобы были вновь проверены способы расчета результатов, получаемых крутильными весами, и обратил особое внимание: 1) на необходимость ближайшего уяснения причин наблюдаемого различия времен колебания при одних и тех же статических обстоятельствах, 2) на необходимость принять во внимание начальную скорость при приближении массы и 3) на способ нахождения среднего положения коромысла под влиянием массы по его крайним положениям. Если же новый разбор имеющихся данных не объяснит замеченных разноречий в результатах Беля, то необходимо предпринять новые опыты с крутильными весами, чтобы при их помощи опытным путем проверить ньютоновы законы на малых расстояниях и для тел, разных по химическому составу и массе; законы эти признают до сих пор справедливыми на малых расстояниях и для всех тел, что и принимается при расчете результатов, но на это до сих пор нет еще опытной про-

верки. При таких новых опытах возможно уменьшить число и свойство поправок, заменив тяжелое коромысло, употребленное Белем для движения масс, кругом, притягательное влияние которого при всех положениях будет одно̀ и то же. Сверх того, по мнению г. Менделеева, необходимо было бы опыты этого рода произвести в безвоздушном пространстве, чтобы избежать весьма вредного влияния воздуха и в особенности его движений; при этом хотя и явятся технические трудности, но зато должно ждать результатов, наиболее между собою согласных. До тех пор пока не объяснены разноречия в опытных данных Беля при замене свинцовых шаров другими, по мнению г. Менделеева [16], есть повод сомневаться в полной применяемости закона Ньютона для разных тел на близких расстояниях, и его можно считать предельным законом, точным только на значительных расстояниях. Для доказательства или опровержения этого возможного допущения желательны новые опыты, тем более, что вопрос касается соотношения между всеобщим тяготением, одинаковым для всех тел, и химическим притяжением, различным для разных тел, но действующим только на неизмеримо малых расстояниях.

(ЖРХОиФО, т. 5, вып. 1, 1873, отд. 1, стр. 15—16)

Из заметки о диссоциации растворенных веществ Д. Менделеева

[198] Высокоинтересная статья Вант-Гоффа «Lois de l'équilibre chimique dans l'etat dilué gaseux ou dissous» (1886) привлекла общее внимание к тем величинам *i*, которые по Вант-Гоффу находятся одинаково хорошо как по осмотическим давлениям (Pfeffer) и изотоническим коэффициентам (De Vries), так и по депрессии температуры замерзания (Благден-Рауль) и по упругости паров разбавленных растворов. Немало интереса возбудило и то, что в гальванопроводности слабых растворов вслед за тем нашлось, благодаря трудам профессоров Аррениуса и Оствальда, новое средство определения той же величины *i*. Но [199] когда Аррениус, Планк

и Оствальд (1888) стали объяснять различия *i* от 1 (например, для NaCl, HCl, для CaN^2O^6, Na^2CO^3 и др. *i* близко к 2) для электролитов тем, что в растворах этих веществ признали их диссоциированными более или менее на отдельные ионы, тогда во мне, как, вероятно, и во многих других химиках, явился ряд сомнений, касающихся справедливости этой последней гипотезы, полагающей, 1) что растворы проводящие ток, имеют иную конституцию, чем растворы, тока не проводящие, 2) что в первых из них величина *i* больше единицы потому, что частицы растворенного вещества уже диссоциированы на ионы, и 3) что в растворах непроводников нет этого распадения, а тогда $i=1$. Такая гипотеза противоречит тому, что при растворении в обоих указанных случаях во множестве отношений происходят совершенно одинаковые явления, чего нельзя было бы ждать тогда, когда бы в одном случае была диссоциация, а в другом ее не было. Сомнения эти усилились, когда выставленная гипотеза после разъяснений оказалась совершенно различною от весьма вероятных и достаточных представлений Клаузиуса и многих других о существовании некоторого обмена атомов между частицами растворенных веществ. Судя по многому другому, кроме электролиза, такой обмен атомов в однородных веществах должно признавать, а потому, обсуждая явления, в растворах происходящие, я давно пользовался такою гипотезою. Во мне тем сильнее возродился ряд сомнений относительно диссоциации электролитов, что долговременное изучение растворов привело меня к тому представлению, что в растворах находятся *всегда* диссоциированные системы, но не самих растворенных тел, а определенных жидких их гидратов, подобных расплавленным кристаллогидратам (например, $CaCl^26H^2O$) или таким нестойким соединениям, как гидраты Вроблевского, Розебума и др. Свое представление, основанное на изучении сведений об уд. весе растворов, я подробно развил в книге «Исследование водных растворов по их удельному весу» (1887).

Диссоциацию и обменное разложение частиц образовавшихся гидратов я признаю во всяком растворе и считаю, что в удельном весе нашел для этих понятий много индукций. И мне кажется, что

такое представление о растворах может удовлетворить тем требованиям, которые заставляют Аррениуса, Планка и Оствальда признавать в слабых растворах диссоциацию элек[200]тролитов на ионы. Хотя я не считаю настоятельно надобным особую гипотезу для объяснения различий величины *i* для различных веществ, но для доказательства возможности избегнуть предположения о разложении электролитов на ионы, рассмотрю один из способов определения *i*...

[201] Так как изучение уд. веса растворов, равно как и многих других их свойств, заставляет именно признавать в растворах существование диссоциированных гидратов, то, **если есть возможность и надобность** объяснять переменность величины *i* при помощи диссоциации, то прежде чем признавать в растворе соли MX диссоциацию ее частицы на ионы M+X, следует, по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H^2O, дающего частицы MOH и HX, или же диссоциацию гидратов $MX(n+1)H^2O$ на гидраты $MOHnH^2O+$ $+HX(n-m)H^2O$ или даже прямо гидратов $MXnH^2O$ на отдельные молекулы.

Допущение этих последних видов диссоциационных явлений в растворах составляет, конечно, гипотезу, но ее подтверждает масса фактических сведений, касающихся растворов, и она, вместе с гипотезою об обмене атомов между частицами, кажется мне вполне **достаточною** для объяснения как тождества *i*, получаемого различными способами, так и его изменения с переходом от одного вещества к другому.

[202] Таким образом, сохраняя все то, что приобретено в отношении к пониманию растворов, мне кажется, можно оставить в стороне гипотезу *об особом виде диссоциации — на ионы*, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов...

(ЖРФХО, т. XXI, вып. 4, 1889, ч. химич., отд. 1, стр. 198—202)

{«О растворимом серебре Кэри Ли»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

1 февраля 1890 г.

[73] Д. И. Менделеев обратил внимание на то, что интереснейшие наблюдения Кэри Ли*, повторенные с полным успехом г. Мариуцой и г. Щербачевым, показывают полную аналогию растворимого серебра с коллоидальным растворимым состоянием многих гидратов (Грем), сернистых металлов (Шульце, Спринг, Прост и др.), растворимой лазури $KFe^2(CN)^6$, бора и т. п. Обыкновенная и постоянная нерастворимая форма всех их может переходить при *образовании из растворов* в малостойкую коллоидальную растворимую форму, выделяемую из раствора солями и другими легко растворимыми веществами. Так как многие сернистые металлы имеют внешний вид и некоторые свойства металлов и так как все они [74] способны при образовании, в известных условиях, выделяться в растворимой форме, то должно думать, что не только всякие металлы, но и всякие другие нерастворимые тела способны переходить в растворимую форму **. Открытие, сделанное Кэри Ли, относясь к простому телу, столь обычному, как серебро, представляет, по мнению Менделеева, большую важность не только по многим особенностям (например, легкость перехода из особого, означенного буквою В, нерастворимого состояния в растворимое, отношение к реагентам и т. п.), до сих пор не наблюдавшимся над коллоидальными растворами, но и по той легкости, с которою серебряные соли образуют серебро в растворимом состоянии, а оно переходит в обычную, стойкую и нерастворимую форму. Для теории растворов такой случай представляет

* Наблюдения Мутмана (Berl. Ber., 1887, стр. 987) уже ранее показали существование растворимого серебра, но не были обставлены такою суммою доказательных опытов, какие находятся у Кэри Ли. Однако в наблюдениях Мутмана можно больше, чем у Кэри Ли, видеть переходы от эмульсий к растворам. (Менделеев. «Основы химии», 1889, стр. 74, выноска 57).

** Клетчатка, крахмал, белковые и тому подобные вещества представляют на то много примеров.

особую важность потому уже, что здесь не применимо понятие об образовании растворов в силу того подобия частичных сил, которое можно принять, например, при растворении солей в воде, парафина в бензине или металлов в ртути. Поэтому подробная разработка предмета и сличение коллоидных растворов серебра с обычными растворами заслуживают всеобщего внимания и обещают уяснение некоторых сторон растворения, ставшего ныне в ряд важнейших текущих вопросов нашей науки.

(ЖРФХО, т. XXII, вып. 2, 1890, ч. химич., отд. I, стр. 73—74)

—— —

U

{ИЗ ВЫСТУПЛЕНИЙ ПО ПОВОДУ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ, ПРИЗНАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

(1883-1895 гг)

1u

{МАТЕРИАЛЫ К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

Из «Некрологической заметки о Дюма»

ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

3-го мая 1884 г.

[450] Имя Дюма [451] соединяется с понятиями, столь основными в химии, как металепсия (1838 г., хлороуксусная кислота), как химические типы замещения (1840) и как правильности в атомных весах элементов, а потому ярко блестит в летописях химии. Его высокий склад идей выражался не только в его личных работах, но и в массе тех, которые он производил с Прево, Буле, с Пелиго, Малагути, Лебланом, Стасом и др., а больше всего в его частных отношениях. Испытав не раз влияние и благосклонную внимательность к научным трудам, доходившую до того, что Дюма тщательно исправлял слог моих статей, я признаю, что современное {положение вопроса об отношениях атомных весов химических элементов определено трудами и идеями Дюма более, чем кого-либо другого.

(ЖРФХО, т. XVI, вып. 5, 1884, ч. химич., отд. 1, стр. 450—451)

Выступление по сообщению Н. А. Меншуткина «Четверть века периодического закона»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

3 марта 1894 г.

[59] Д. И. Менделеев благодарит собрание и с удовольствием вспоминает о том, что и первое сообщение о периодическом законе сделано Н. А. Меншуткиным 25 лет тому назад, по просьбе автора, не могшего быть тогда на заседании.

(ЖРФХО, т. XXVI, вып. 2, 1894, отд. 1, стр. 59)

2u

{МАТЕРИАЛЫ К ИСТОРИИ ПРИЗНАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА} «ДВА ЛОНДОНСКИХ ЧТЕНИЯ»

Из вступления

К 1-му изданию

июль 1889 г.

[3] В ноябре 1888 года я получил из Лондона письмо с лестным предложением прочесть в Великобританском Королевском Институте (Royal Institution of Great Britain) лекцию в одну из пятниц летнего сезона (май и июнь) наступавшего 1889 года. Предмет чтения предоставлялся моему выбору. Мне предложили написать лекцию по-русски, зная, что все мои научные труды являются всегда на русском языке и что иностранные языки стеснили бы мое изложение. . .

Принимая предложение, вообще редкое и исключительное, а для русского ученого, если не ошибаюсь, даже первое, я имел в виду три соображения. Во-первых, мне хотелось ответить чем и как могу на братский призыв, идущий от могущественной нации,



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. 1889 г.
Портрет, напечатанный в английском журнале «Nature» 15/27 июня 1889 г.

Глубоко благодарю
за память, скорблю о
томъ, что не имѣю
силъ быть со всею русскою
химическою дружиною и
вѣрю, что она постоитъ за
любимое дѣло, какъ
старался дружинникъ
Д. Менделѣевъ

8 ф.
1896

Фотокопия 30. Факсимиле письма Д. И. Менделеева собранию русских химиков (февраль 1896 г.)

во всех отраслях умения бесспорно передовой, хранящей и развивающей начала философии, завещанные Ньютоном и Дальто[4]ном. Если от меня, русского, пожелали услышать научное чтение, значит желают прямого сближения на том поприще, которое, увы, осталось почти одно действительно общенародным и следующим завету всеобщего, мирового мирного развития. По личным же моим убеждениям, всякие виды сближения между англичанами и русскими должны содействовать всемирному прогрессу, потому что оба народа сложились сильно, один на суше, другой на море и им нечего делить. Религиозность и семейственность, внутренняя свобода и монархичность, колонизаторские и торговые способности, даже направление науки и художества, при всем различии оттенков, столь сходны в обеих нациях, что дают повод думать о скором времени, когда оба народа додумаются сблизиться больше, чем это видно за последние года, когда употреблялось много усилий для их разъединения. Нельзя отречься от симпатий, а они меня вот уже несколько лет сознательно влекут к Англии, и я принял английское предложение к сердцу в той уверенности, что хотя с малого, но пора идти к предстоящему. Там наука в силе и почете, каких у нас еще долго ждать, и пусть же в этой, у нас еще столь скромной, но мирной и всемирной области начинается с малого то, что будет благодетельно, по моему крайнему разумению, для всего света.

Но преследуя скромные научные цели, а не политические, в которых преобладают задачи минутных сплетений, я видел более осязательную пользу в сближении сравнительно молодых русских научных сил с маститыми великобританскими представителями естественной философии, преследующей вечные задачи истины. Изучая доступное, временное и ограниченное, естественная философия с успехом дерзает на прямую, деятельную общую пользу — вместо одного созерцания, внушает веру в правду и истину — наместо классического сомнения и отчаяния и неизбежно приводит к признанию вечного и бесконечного, составляющего истинный предмет познания. Считая Англию отечеством такой науки, я вижу только пользу от общения с ее деятелями.

Третьим обстоятельством, побуждавшим меня с радостью принять приглашение, служило положение химических воззрений. Современная химическая литература показывает, что во Франции преобладает термохимическое направление, о структуре же частиц, то есть о передовом вопросе нашей науки, почти никто не хочет знать, следуя преданиям славной эпохи Дюма и Лорана. В Германии, дающей ныне наибольший вклад в химическую литера[5]туру, напротив того, преобладают детальные исследования, касающиеся чаще всего сложных структурных вопросов, и хотя многие ученые в соседней нам стране не чужды новаторских наклонностей, но в целом здесь преобладает подчинение некоторым таким господствующим в науке понятиям, которые не признаются истинными многими учеными, вследствие условности некоторых точек структурного учения. Поэтому там и тут избегают теоретических основ, разрабатывают в определенные стороны лишь одни подробности, держатся за случайные и удобные, если можно так выразиться, начала. Как во Франции многие отрицают структурные учения, так в Германии обегают термохимические. Ни там, ни здесь не видно ни желания найти исход для философской мысли, ни попыток согласить имеющийся громадный запас данных с основными требованиями естественной философии. Английские химики с Вильямсоном, Франкландом и Роско во главе не придерживаясь односторонних убеждений времени и разрабатывая наиболее свободно всякие химические вопросы, в сущности, ждут, ищут таких дальнейших, новых, верных и общих начал, которые были бы пригодны для реального постижения и обладания природой химических изменений вещества, держась крепко лишь за те прочные основы нашей науки, которые несомненно укреплены опытом и введены в философию нашей науки. Читая французские или немецкие химические исследования последнего времени, всегда слышишь как бы уже знакомый голос, а свежую мысль, новый ее оборот чаще всего встречаешь у английских исследователей, чутких при этом ко всему свободному и самостоятельному. В нашей, русской, химической литературе, начавшейся еще так недавно, можно найти отклик на все разнообразие суще-

ствующих представлений, но уже часто встречается самобытность направления, свойственная английским химикам, хотя мы учились больше от французов и немцев. Мои личные воззрения в химических вопросах наиболее склоняются в ту сторону, в которой находятся английские, если можно разбирать в научных вопросах народные оттенки. Поэтому я с величайшей охотой принялся за составление чтения для Лондонского Королевского Института, зная, что между слушателями встречу наименее предубежденности и наиболее той научной свободы, которая необходима для того, чтобы принять возможность примирения структурных воззрений с одним из бессмертных начал Ньютоновых «Principia», что я предположил сделать в чтении, назна[6]ченном для Королевского Института. Мой ум давно ласкала мысль прямо приложить третий принцип бессмертного Ньютона к пониманию механизма химических замещений, я говорил об этом на своих лекциях, но ни разу не излагал этого в отдельных статьях, а потому мне захотелось изложить перед английской публикой русскую мысль, основанную на простом, несомненном и важном начале, постигнутом гением высшего научного деятеля Англии, бывшего кембриджским профессором и председателем Лондонского Королевского Общества. Сочетать имя Ньютона с современными химическими представлениями мне казалось приличным для моего лондонского чтения.

Этими соображениями я руководился, составляя то чтение в Королевском Институте, которое помещено вслед за этим вступлением. . .

[9] Когда я ответил благодарностью и готовностью на сделанное предложение, тогда ко мне пришло другое, еще более исключительное и неожиданное: Британское Химическое Общество предложило мне прочесть в июне «Фарадеевское чтение» (Faraday Lecture) и мне было заявлено желание, чтобы предметом чтения был периодический закон химических элементов. Лондонское Химическое Общество (Chemical Society), основанное в 1841 г., было первым специально химическим ученым обществом, как «Британская ассоциация для споспешествования наукам» образовала первые съезды

естествоиспытателей, и это Общество по своей деятельности остается и поныне первым. Французское, немецкое и русское химические общества возникли десятками лет позднее и во всех отношениях ставят английское образцом. После смерти Фарадея, в память его великого имени, английское химическое общество приглашает по временам иностранных ученых, в особом собрании, для того назначаемом, прочесть «Faraday[10]Lecture». Дюма и Вюрц между французами, Канницаро (1872) из Рима и Гельмгольц (1881) из Берлина были такими лекторами. Чтения эти происходят лишь раз через несколько лет и призыв быть между чтецами «Faraday Lecture» глубочайшим образом затронул меня не ради личного, а ради русского имени, которому выпала доля международной научной почести. Хотя мои весенние дела требовали усиленного труда, но я считал себя не вправе отклонить приглашение и составил то [11] чтение о периодическом законе, которое помещено в этой брошюре. Перевод его и прочтение мне были обещаны, как и для первого чтения. И если первое мое чтение в Королевском Институте было связано с бессмертным именем Ньютона, второе, хотя косвенно, связано с другим славным английским именем — Фарадея, которого все мы привыкли чтить. . .

[12] Теперь из писем Василия Ивановича и проф. Армстронга, из протокола заседания, из подробного отчета, помещенного в журнале The Chemist and Druggist (1889, pag, 786) и из статьи проф. Торпе (Nature, № 1026) я знаю уже, что все обошлось, что читал за меня профессор доктор Армстронг, секретарь химического общества, что на стене висела периодическая таблица элементов, в том виде, в каком она приложена к 15-й главе Основ химии (5 изд.), что председатель общества доктор Рессель в начале собрания объяснил причину моего внезапного отъезда, что после чтения вотировали мне привет и сожалели о постигшем горестном событии, что проф. Франкланд говорил при этом о периодическом законе, а сэр Фридрих Абель о моей поездке в Англию, что затем президент общества вручил В. И. Андерсену для передачи мне особую — фарадеевскую — медаль и что Василий Иванович согласно моему желанию, от моего

лица благодарил общество за оказанную в лице моем честь русским ученым. . .

Оба лондонских общества выслали мне на память драгоценные вазы из алюминия и золота, но и без этого глубокая моя благодарность английскому ученому миру не умрет со мной: завещаю наследовать детям и ученикам. Пусть они более умело, [13] чем умею я, славят имена великих провозвестников истины: Ньютона и Фарадея и подражают англичанам в силе и свободе научного труда.

12 июля 1889 г.

Ко 2-му изданию

апрель 1895 г.

[13] Так как для моих лондонских чтений 1889 г. потребовалось новое издание, то я прежде всего считаю необходимым сказать, что ни в чем не изменил их содержания. Оно и теперь, как было сначала, лежит на моей ответственности и ждет дальнейших опытных опор, доставить которых лично мне, за массою других дел, невозможно. Положение же вещей, о которых говорится в чтениях, осталось почти прежнее, и я ныне сказал бы тоже, что 6 лет тому назад. Но во вступлении я считаю не излишним — не ради себя, а для моих читателей — присовокупить, во-первых, портреты Ньютона и Фарадея, во имя которых велись два моих лондонских чтения, и, во-вторых, сказать еще несколько слов о том дружественном отношении и почете, какие выпали в последние годы на мою долю со стороны английских ученых, так как между этими отношениями и моими чтениями есть отдаленная связь. Считаю необходимым говорить об этих отношениях главным образом по двум причинам. Во-первых, потому, что оказанный мне почет определяется, очевидно, лишь тем, что мною проводится в нашей науке и, следовательно, говорит за признание если не всего, то хотя части изложенного мною в столь компетентных сферах, каковы высшие ученые учреждения Великобритании. А если так, значит мне выпало на долю найти нечто действительно новое и достойное внимания. Могу ли я относиться

к этому безучастно, когда задачи, преследуемые научными усилиями, сводятся, в сущности, к отысканию новых частей истины и к стремлению убедить других в верности утверждаемого. Но эта, до некоторой степени субъективная, причина не заставила бы меня оставить ту давно приобретенную молчаливую выдержку, с которой я привык относиться как к одобрениям, так и к порицаниям научной деятельности, так как служение истине само по себе уже заключает награду и всегда [14] показывает — за открытою долею божеской правды — бесконечные горизонты неизвестного. Была и остается другая причина, заставляющая меня не молчать о том, что выпало на меня в Англии. Эта причина, определяется тем, что между двумя странами, столь могущественными, каковы Россия и Англия, еще господствует много недоразумений, определяемых малым взаимным знакомством далеких народов. Знания же всякого рода должны начинаться от людей науки и от них должны рано или поздно распространяться в народ. Если мы, русские, привыкли с великим почетом относиться к массе научных имен Великобритании, это естественно, потому что мы наследовали от умов их много величайших плодов научной пытливости. Обратное же отношение — еще загадочно, еще в нем должно получать убеждение. То, что выпало, на мою долю, содействует этому, а потому я не смею молчать о том, что все три из высших великобританских ученых учреждений, соответствующих континентальным академиям наук, а именно королевские общества (Royals Societys) Лондона, Эдинбурга и Дублина, удостоили меня избранием в среду своих членов (fellows), что Королевский Институт (Royal Institut of Great Britain), не имеющий себе ближайших аналогов на континенте, дал мне право также именоваться его иностранным сочленом, что лондонское химическое общество избрало меня своим почетным членом и «фарадеевским чтецом», а три знаменитейших университета Великобритании, а именно: эдинбургский, оксфордский и кэмбриджский, пожаловали меня докторскою степенью. Внимание и почет этот — чрезмерны. Не собственное, а русское имя и время — важны здесь. Другие русские имена как между учеными, так и в среде литера-

туры и художеств также стали за последние годы пользоваться достойным почетом в Англии, и в этом нельзя не видеть нового признака. Рано или поздно это отразится на всем отношении таких могучих стран, как Россия и Англия. Едва ли мне дожить до того, когда эти два народа братски, для блага мира, протянут друг другу обе руки, но я уже тем счастлив, что дожил до научного братства в ученой среде обеих стран, стоящих во главе мирового могущества. Остальное, станем верить, придет понемногу, как будто бы и само собою. И мне, вновь издавая «Два лондонских чтения», не следует об этом умалчивать, потому что настоящее есть только подготовка к предстоящему. Оно во взаимных отношениях народов, как в науке и всем прочем, сокрыто от сомневаю[15]щегося во всем классическом суждения, но уверенность в осуществлении братства народов для непредубежденных также тверда, как и убеждение в том, что научные успехи не только сближают деятелей, но и ведут к единству во всех областях знаний и жизни, постепенно сглаживая преграды и примиряя то, что кажется непримиримым. Прошло 6 лет после двух моих лондонских чтений; за это время немногое сделалось для осуществления ожиданий, но времени впереди еще много, и все совершающееся показывает, что впереди уже мелькает свет объединения и пропадает мрак розни и недоразумений. Впадая, конечно, лишь временно в ошибки сомнений и поддаваясь влиянию предрассудочных опасений, люди только удаляют светлое будущее братства народов. В научных сферах в этом отношении ясное утро уже наступило, как на вершины гор оно приходит раньше, чем в долины.

27 апреля 1895 г.

(«Два Лондонских чтения», изд. 2, СПб., 1895, тип. В. Демакова, стр. 3—15)

3и

{МАТЕРИАЛЫ К ИСТОРИИ РАЗРАБОТКИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

{О работе Пелопидаса «О применимости к органическим соединениям начал периодического закона»}

ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

5 мая 1883 г.

[364] Д. И. Менделеев от имени и по желанию г-на Пелопидаса делает предварительное сообщение о применимости к органическим соединениям начал периодического закона, относящегося к элементам...

[365] Менделеев, сообщая идеи г. Пелопидаса, присовокупляет от себя, что, в виду новости предмета, больших трудностей, которые предстоит преодолеть г. Пелопидасу, и по чрезвычайному интересу, могущих явиться следствием, он, с своей стороны, желает автору всякого успеха в развитии и применении к органическим соединениям начал периодичности, замеченных для элементов, и думает, что развитие идей автора во всяком случае может быть полезным для уяснения самой сущности периодического закона.

(ЖРФХО, т. XV, вып. 5, 1883, ч. химич., отд. 1, стр. 364—365)

{О работе Прокофьева об аналогии между соединениями бора и остатка C_2H_3}

ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

3 ноября 1883 г.

[570] Д. Менделеев от имени г. Прокофьева сообщил о той аналогии, которая видна между соединениями бора и остатка C_2H_3, содержащегося в уксусной кислоте. Аналогия, начинающаяся

сравнением борного ангидрида B_2O_3 с уксусным $(C_2H_3)_2O_3$ и буры $Na_2B_4O_7$ с солью, происходящею из уксусного ангидрида и уксусно-калиевойсоли $K_2(C_2H_3)_4O_7=(C_2H_2O)_2O\,2C_2H_3KO_2$, проводится г. Прокофьевым до соотношения азотистого бора BN с ацетонитрилом C_2H_3N. Автор пытался разлагать этот последний бором в надежде получить BN, но средства, имеющиеся в его распоряжении, не дозволили ему выполнить опыта.

(ЖРФХО, т. XV, вып. 7, 1883, ч. химич., отд. 1, стр. 570)

{Выступление в связи с сообщением А. И. Базарова «Об атомных весах элементов»}

ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

6-го ноября 1886 г.

{[433] 4) А. И. Базаров сообщает о правильностях, представляемых атомными весами элементов, располагающихся в периодическую систему.}

[434] 5) По этому же поводу Д. И. Менделеев сообщает Обществу о подобных же исследованиях, недавно сделанных шведским ученым Ридбергом, и замечает, что путь, им избранный, следует считать новым и заслуживающим разработки.

(ЖРФХО, т. XVIII, вып. 8, 1886, ч. химич., отд. 1, стр. 433—434)

{О работе Б. Н. Чичерина о системе щелочных металлов}

ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

4 февраля 1888 г.

[181] Д. И. Менделеев сообщает из письма бывшего профессора Б. Н. Чичерина, касающегося системы щелочных металлов, что, по взглядам и расчетам автора, щелочные металлы могут

Period	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
1	32	22	31	24	–	27,3	38	28	37	31	36	32	36	32,5	
2	39	31	39	32,5	–	–	39	36	40	37,5	40	39	–	40	
3	42	36,3	42	37,3	–	37,7	42	39	–	40,5	–	41,2	–	42,3	
4	–	–	–	–	–	–	–	–	42,2	–	42	–	–	–	[illegible]
5	–	39,2	–	40	–	41	44	41	–	46,6	44,8	–	–	–	[illegible]

Фотокопия 31. **Таблица движения разностей атомных весов у элементов, расположенных по периодической системе (январь 1871 г.)**

быть рассматриваемы как основная материя, уплотненная с потерею объема... Дальнейшие сопоставления автора также полны большого интереса, и Менделеев выразил желание, чтобы все исследование г. Чичерина скорее явилось в печати.

(ЖРФХО, т. XX, вып. 2, 1888, ч. химич., отд. 1, стр. 181)

{Поздравление по случаю столетия атомной теории}

{15 апреля 1903 г.}

Понятие об атомах, объединив при посредстве химии всю философию природы, делает имя Дальтона столь славным, что члены Русского физико-химического общества осмеливаются присоединить свой голос к Манчестерскому торжеству в честь основателя современного атомизма. Слава Джону Дальтону!

(Рукопись)

{Из отзыва на работу Н. С. Арнольдова «Попытка объяснить тяготение»}

31 мая 1903 г.

Желал бы ошибиться, но думаю, что дела тяготения еще не по силам современной мысли, запутавшейся в ионах и электронах. Решения жду не тут, но едва ли доживу.

(Рукопись)

ПРИЛОЖЕНИЯ



ОТ РЕДАКТОРА-СОСТАВИТЕЛЯ

Настоящий том представляет собою своего рода дополнение к тому трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону, изданному в серии «Классики науки» в 1958 г. (В дальнейшем изданный ранее том именуется *основным*, а этот том — *дополнительным*). Включенные сюда материалы составляют прямое продолжение работ Менделеева и примечаний к ним, вошедших в основной том. Изданием такого двухтомника преследуется цель собрать воедино и представить в систематическом виде *все* вообще работы Менделеева, посвященные его главному открытию — периодическому закону (за вычетом «Основ химии», из которых приведены лишь отдельные фрагменты). При этом основной том объединяет как бы *избранные работы* Менделеева по периодическому закону, а оба тома вместе образуют *полное собрание* его работ по данному вопросу. Для того чтобы издать все, что прямо или косвенно связывал Менделеев в «Основах химии» с периодическим законом, требуется отдельная книга фрагментов, которая подготовляется к изданию.

В соответствии с тем, что основной том разделен на две части — основные статьи и добавления, дополнительный том составлен так, чтобы вошедшие в него работы Менделеева образовали собой вторую (дополнительную) часть добавлений. Поэтому подобно тому как в основном томе добавления составлены по тематическому принципу, так составлены они и в дополнительном томе. При этом некоторые из вошедших в него добав-

лений представляют собою прямые дополнения как к основным статьям, так и к добавлениям в основном томе, что отмечено в соответствующих примечаниях.

В дополнительном томе приведены более подробные комментарии к работам, включенным в основной том. Эти дополнительные пояснения, не повторяя того, что уже сказано в примечаниях к основному тому, дают сведения о том, как встречались химиками в России и за границей соответствующие работы Менделеева, как о них давалась информация в русской и иностранной печати, какими источниками располагал сам Менделеев, работая над дальнейшим развитием сделанного им открытия, и т. д.

Задача составления данного тома заключалась в том, чтобы как можно полнее и разностороннее представить работы Менделеева, касающиеся периодического закона. В связи с этим в данном томе, так же как и в основном, представлены не только те работы, в которых нашел отражение уже открытый закон, но и те, в которых еще только подготовлялось его открытие. Без этого читатель не смог бы составить правильного представления о всей грандиозной работе, проделанной Менделеевым во время приближения к периодическому закону, в процессе его открытия и в ходе дальнейшей его разработки.

Соответственно этому **доб. K** служит прямым продолжением **доб. J**: в нем отражены те же «четыре стороны дела», как и в основном томе (способ обозначения работ Менделеева здесь тот же, как и в основном томе).

Следующие два добавления охватывают собою две большие области химии, на которые Менделеев предполагал распространить открытый им закон и связанные с ним понятия: область водных растворов и вообще так называемых неопределенных и молекулярных соединений, включая сюда и комплексные (**доб. L**), и область полимерных соединений, в связи с которыми исследовался Менделеевым закон теплоемкости (**доб. M**). Однако сам по себе вопрос о взаимной связи и взаимопереходах между атом-

ными соединениями, молекулярными соединениями и растворами выходит за пределы темы о периодическом законе и касается в равной степени темы о растворах, поэтому в данном томе соответствующие работы представлены кроме двух неопубликованных статей (**доб. 2l** и **2m**) несколькими небольшими рефератами, а также выдержками из книги «Исследование водных растворов по удельному весу» (**доб. 4l**), которые непосредственно касаются периодического закона.

Особое место в трудах Менделеева по периодическому закону занимают лекции по химии, изданные литографически, а также оставшиеся в рукописи программы публичных лекций по химии (**доб. N**). Сюда же примыкают некоторые чтения Менделеева, в которых затрагиваются общеметодологические вопросы (напр., чтения о спиритизме).

К фрагментам из изд. 1 «Основ химии», вошедшим в основной том, непосредственно примыкают другие фрагменты из этого же издания, освещающие подготовку открытия периодического закона в 1868 г., а также первые попытки изменения в соответствии с этим законом атомных весов урана и лантана (**доб. O**). То же касается дополнительных фрагментов из изд. 6 (**доб. 2s**) и из изд. 8 (**доб. 4s**) «Основ химии». Кроме того, приведены небольшие фрагменты из других изданий этой же книги (**доб. P**, **Q**, **R**, **1s и 3s**).

Аналогично тому как в основном томе выделен раздел добавлений, охватывающий собою рефераты сообщений, сделанных Менделеевым (**доб. J**), так это сделано и здесь, где в особое добавление выделены рефераты сообщений о растворах и силах, действующих в веществе (**доб. T**). При этом сюда включена краткая заметка (типа реферата), не являющаяся рефератом самостоятельного сообщения.

Наконец, в заключение приведены выступления Менделеева исторического характера, связанные с периодическим законом (**доб. U**).

Для того чтобы представить взаимную логическую связь всех помещенных в двухтомнике работ Менделеева по периоди-

ческому закону и показать, как эта связь проявляется в хронологической последовательности выполнения этих работ, в Приложении приведены «Хронологический перечень» названных работ и их «Общая схема».

Основными комментариями к отдельным частям и разделам обоих томов данного издания могут служить, во-первых, все издания «Основ химии» и тома сочинений Менделеева: т. II, где собраны фрагменты из многих изданий «Основ химии», и тт. XIII и XIV, куда вошло целиком все их изд. 1. Общим комментарием ко всему двухтомнику будет также служить книга Д. И. Менделеева «Из „Основ химии" (фрагменты о периодическом законе)», которая подготовляется к печати.

Во-вторых, той же цели служат четыре тома научного архива Д. И. Менделеева, посвященные периодическому закону, из которых пока издан только один — т. I; заканчивается подготовка тома II («Экспериментальные работы по химии. Лекции, 1869—1871») и начата подготовка остальных двух томов — т. III («Основы химии. Наброски. Переписка, 1872—1906») и т. IV («На пути к открытию периодического закона. Ранние работы. Планы лекций. Маргиналии, 1854—1868»). Подготовка этих томов ведется Комиссией по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева (АН СССР) и Музеем-архивом Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова. Со временем, когда перечисленные тома увидят свет, они составят развернутые комментарии всех работ Менделеева по периодическому закону от самого первого их этапа (подготовительного, охватывающего время с 1854 по 1868 г. и могущего служить комментарием к доб. **J** и **K**) до последнего (с 1894 по 1906 г.).

Другого рода систематическим комментарием ко всему двухтомнику может служить «Список моих сочинений» (1899 г.) и другие записи автобиографического и библиографического характера, собранные в томе I Архива Д. И. Менделеева, изд. ЛГУ, 951.

Дополнительными комментариями могут служить следующие издания трудов Менделеева и архивных материалов, связанных с ними: а) письма и записи Менделеева (1854—1860 гг.), включенные в книгу М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. 1, изд. АН СССР, 1938; б) Д. И. Менделеев. Новые материалы по истории открытия периодического закона, изд. АН СССР, 1950 (к **ст. 1** и **7**); в) дневник Менделеева за 1861—1862 гг., опубликованный в Научном наследстве, т. II, изд. АН СССР, 1951; г) книга Б. Кедрова и Т. Ченцовой «Браунер — сподвижник Менделеева», изд. АН СССР, 1955, и подготовляемые к изданию два сборника: «Менделеев и Браунер. Труды и переписка» и «Браунер и „Основы химии“ Менделеева». (Все это может послужить комментарием к работам Менделеева, касающимся редких земель, особенно церитов, атомного веса теллура, церия и бериллия); д) подготовляемый к изданию сборник архивных материалов: Д. И. Менделеев, За правильное освещение истории открытия периодического закона (к **ст. 2, 3, 4, 5** и **6**, особенно к **доб. 1с** и **3с**).

Так как по причине исключительно большого числа ссылок на различного рода источники, которыми пользовался или на которые ссылался Менделеев, невозможно было их все прокомментировать, то редактор ограничился по преимуществу комментированием лишь тех источников, которые касаются различных форм системы элементов и правильностей в атомных весах, предложенных или подмеченных как до открытия периодического закона, так и после его открытия.

В данный том включены работы (или фрагменты из них), которые были либо опубликованы самим автором, либо готовились им к печати и были напечатаны посмертно; в число последних входят, во-первых, **доб. 1k** и **2k**, рукописи которых были уже отосланы автором в редакции журналов, но остались не напечатанными (не по вине автора), во-вторых, **доб. 2l** и **доб. 2m**, которые предназначались автором к опубликованию, но не были подготов-

лены окончательно (они должны были служить прямым продолжением **ст. 7**, согласно плану, изложенному в этой статье), в-третьих, **доб. N**, т. е. литографированные лекции и программы публичных лекций, оставшиеся в виде рукописей, так как они предназначались для публичного оглашения (в данном случае — в устной форме)*.

Весь остальной рукописный архивный материал, как-то: незаконченные статьи, письма, лабораторные и вообще дневниковые записи, планы и наброски и т. п., не включается в этот том (как не предназначавшийся в печати в таком виде самим автором) и рассматривается лишь как материал для комментариев.

Расшифровка рукописей, помещаемых в данном томе, была произведена М. Д. Менделеевой (**доб. 1k**, **2k** и **4n**). Все вошедшие в этот том работы печатаются по первоисточникам; их тексты сверены с оригиналами, хранящимися в личной библиотеке Менделеева в Музее-архиве при ЛГУ. Такая сверка была необходима, так как в личных экземплярах своих работ Менделеев часто исправлял замеченные им опечатки и описки.

Портреты Менделеева подобраны так, чтобы они давали представление о внешнем облике ученого на каждом из этапов его работы над периодическим законом.

Названия помещаемых в данном томе работ соответствуют названиям в опубликованных текстах; только в некоторых случаях, когда работы представляли собой выписки из протоколов, их заголовки были даны редакцией (они взяты в парантезы), причем учитывалось, что иногда сам Менделеев давал названия этим своим сообщениям.

---

* В данное издание не вошли до сих пор неопубликованные в печати литографированные издания некоторых лекций Менделеева по химии, а также ряд рукописных программ, конспектов и записей его лекций по той же дисциплине (См. «Список неопубликованных лекций Д. И. Менделеева по химии» в конце данного тома, на стр. 688—689). Весь этот материал будет помещен в соответствующих томах Научного архива Д. И. Менделеева (тт. II, III и IV).

В связи с тем что Менделеев ставил индексы в химических формулах не внизу, а вверху, возле символов элементов, такой способ написания сохранен и в этом томе, как и в основном.

В конце тома помещен справочный материал в виде указателей и списков. Сюда относятся: библиографическая справка о сборниках работ Менделеева, касающихся периодического закона; указатель устарелых терминов и символов, которыми пользовался Менделеев; список сокращенных названий и обозначений; список иллюстраций (причем нумерация фотокопий, во избежание путаницы, установлена сплошная: фотокопии 1—15 в основном томе, фотокопии 16—31 — в дополнительном); именной указатель (для обоих томов), составленный Д. Н. Трифоновым.

Редакционные обозначения, как и в основном томе, помещены в самом начале, на стр. 6 (против страницы с заглавием: «Добавления. Дополнительная часть»). Когда речь идет о трудах и воззрениях отдельных ученых, то отсылки в тексте не делается вообще и соответствующее примечание или комментарий отыскивается через именной указатель.

Как и в основном томе примечания делаются к стр. первоисточника (указываются жирным шрифтом в начале прим.). В конце прим. курсивом (в скобках) указывается стр. основного или дополнительного тома, к которой следует данное прим.

Повторную проверку всех материалов, вошедших в настоящий том, по первоисточникам провел Д. Н. Трифонов.

Данный том, как и основной, был составлен при непосредственном участии Т. Н. Ченцовой, которая в течение многих лет была неутомимым тружеником-энтузиастом, разрабатывающим научное наследие Д. И. Менделеева.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КОММЕНТАРИИ К ОСНОВНЫМ СТАТЬЯМ

К статье 1

По поводу составления этого листка см. подробнее в книгах: Д. И. Менделеев. Новые материалы по истории открытия периодического закона, изд. АН СССР, 1950, приложение; Д. И. Менделеев. Научный архив, т. I, изд. АН СССР, 1953, публикация I и примечания к ней; Б. М. Кедров. День одного великого открытия, Соцэкгиз, 1958.

Комментарием к составлению чернового варианта системы, изображенной на фотокопии 1, может служить сообщение, помещенное в «Материалах по истории отечественной химии» (сборник докладов на Втором Всесоюзном совещании по истории отечественной химии, изд. АН СССР, 1953, стр. 119—141).

К статье 2

Главным в ст. 2 является твердое обоснование того, что атомный вес представляет собой *аргумент*, периодическую функцию от которого составляют другие свойства элементов. На это указывает и само название статьи, подчеркивающее соотношение свойств с атомным весом элементов. В этом отношении здесь завершилось подготовительное исследование той «стороны дела», которую Менделеев позднее определил как «отношение в весе атомов элементов» (ст. 15, *стр. 274* в основном томе).

Время выхода в свет вып. 2 и 3 ЖРХО со статьей Менделеева (ст. 2) устанавливается по следующим данным: в протоколе заседания РХО 8 мая 1869 г. сказано: «Делопроизводитель Н. Меншуткин представляет 2-й и 3-й выпуски журнала Русского Химического Общества» (ЖРХО, т. I, вып. 4 и 5, 1869, стр. 96). Далее на отдельном оттиске статьи Менделеева, хранящемся в Музее-архиве при ЛГУ, напечатано: «Дозволено цензурою. С.-Петербург 23 мая 1869 г.» (см. Научный архив, т. I, стр. 327). Наконец, на

обложках выпусков журнала печаталось, когда они вышли в свет и стали рассылаться подписчикам. С другой стороны, из приписки, сделанной автором при корректуре (см. ст. 2, *стр. 30* в основном томе), следует, что 5 апреля корректура статьи находилась еще у автора. Отсюда можно заключить, что статья увидела свет в конце апреля или начале мая 1869 г.

Представляет интерес выяснить, кто из химиков мог быть среди тех, которые первыми услышали сообщение об открытии периодического закона на заседании РХО 6 марта 1869 г. Очевидно, ими были в первую очередь петербургские члены незадолго перед тем образовавшегося РХО. Общий список членов РХО (на март 1869 г.) был опубликован в ЖРХО, т. I, вып. 1, 1869, стр. 4—5. Ниже он приводился полностью:

Алексеев, Петр Петрович, Киев. *Андреев*, Евгений Николаевич, Петербург. *Бейльштейн*, Федор Федорович, Петербург. *Бекетов*, Николай Николаевич, Харьков. *Бородин*, Александр Порфирьевич, Петербург. *Бунге*, Николай Андреевич, Киев. *Бутлеров*, Александр Михайлович, Петербург. *Владовский*, Игнатий Игнатьевич, Петербург. *Вроблевский*, Эдуард Антонович, Петербург. *Вреден*, Феликс Романович, Петербург. *Густавсон*, Гавриил Гавриилович, Петербург. *Жданов*, Иван Васильевич, Петербург. *Зиберт*, Николай Христианович, Петербург. *Зинин*, Николай Николаевич, Петербург. *Иванов*, Назар Андреевич, Петербург. *Ильенков*, Павел Антонович, Москва (постоянный член Общества). *Ковалевский*, Степан Иванович, Петербург. *Костычев*, Павел Андреевич, Петербург. *Кочубей*, Петр Аркадьевич, Петербург (постоянный член Общества). *Крупский*, Александр Кириллович, Петербург. *Кульберг*, Альфонс Павлович, Петербург. *Лавров*, Николай Иванович, Петербург. *Лачинов*, Павел Александрович, Петербург. *Лесгафт*, Франц Францевич, Петербург. *Лисенко*, Конон Иванович, Петербург. *Львов*, Федор Николаевич, Петербург. *Менделеев*, Дмитрий Иванович, Петербург. *Меншуткин*, Николай Александрович, Петербург. *Нечаев*, Николай Павлович, Москва. *Петрушевский*, Василий Фомич, Петербург. *Пургольд*, Федор Николаевич, Петербург. *Радлов*, Эдмун Федорович, Петербург. *Рейхель*, Алексей Казимирович, Петербург. *Рихтер*, Виктор Юльевич, Петербург. *Савченков*, Федор Николаевич, Петербург. *Семенов*, Александр Михайлович, Москва. *Соколов*, Николай Васильевич, Петербург. *Табенский*, Константин Михайлович, Вильна. *Тейх*, Николай Богданович, Петербург. *Трапп*, Юлий Карлович, Петербург. *Федоров*, Николай Павлович, Петербург. *Фрицше*, Юлий Федорович. Петербург (постоянный член Общества). *Ходнев*, Алексей Иванович, Петербург. *Шишков*, Леон Николаевич, Донков, Ряз. губ. (постоянный член Общества). *Шмидт*, Густав Августович, Петербург. *Шуляченко*, Алексей Романович, Петербург. *Энгельгардт*, Александр Николаевич, Петербург.

Разумеется, не все члены РХО, возможно, присутствовали на заседании 6 марта 1869 г., когда Меншуткин зачитал сообщение от имени выехавшего из Петербурга Менделеева. Из протокола этого заседания (см. ЖРХО, т. 1, вып. 2 и 3, 1869, стр. 35—38) видно, что отсутствовал, кроме Менделеева, еще Зинин, а присутствовали во всяком случае Пургольд, Меншуткин, Энгельгардт, Лачинов, Бейльштейн и Бутлеров, имена которых названы в протоколе в числе выступавших на этом заседании. По поводу организации РХО см. ниже примечания и комментарии к **доб. 1ы.**

Ст. 2 имеет прямую связь со **ст. 7**, которая первоначально стала писаться в порядке переделки **ст. 2** для немецкого журнала. Об этом свидетельствует оттиск **ст. 2** с авторской правкой, хранящийся в Музее-архиве при ЛГУ (см. Научный архив, т. I, стр. 311—327).

Реферат **ст. 2,** помещенный в Zeitschrift für Chemie (Neue Folge, B. V, 1869, S. 405—406), состоит из трех частей: 1) вводного абзаца, гласящего: «Если расположить элементы в вертикальные ряды по возрастающим атомным весам так, чтобы горизонтальные ряды содержали аналогичные элементы, расположенные опять же по возрастающим атомным весам, то получится следующее сопоставление»; 2) далее следует таблица, соответствующая «Опыту системы элементов» (**ст. 1**); 3) в заключение помещено восемь выводов из **ст. 2.** В этих выводах искажены многие положения **ст. 2,** в том числе и самые существенные: а) в п. 1 немецкого реферата вместо слов, имевшихся в русском оригинале: «представляют явственную *периодичность* свойств», стоит: «проявляют ступенчатое изменение в свойствах»; б) из п. 3 выпущена ссылка на то, что изменение атомности, наблюдаемое в ряду Li—F, «повторяется в других рядах». Тем самым и здесь опущена и искажена основная мысль Менделеева о том, что изменение свойств элементов с атомным весом носит *периодический* характер; в) в п. 7 выпущено указание Менделеева на то, что исправлять величину атомного веса элемента можно, «зная его аналогии», т. е. опираясь на периодическую зависимость элементов. Искажения имеются и в п. 8; кроме того, допущены две смысловые опечатки, изменяющие коренным образом положения, содержащиеся в п. 5 и 8; вместо Te напечатано Tl, а вместо Ur — Bo.

По поводу этих искажений (по всем данным, не случайных) см. К. Бенинг. Д. И. Менделеев и Л. Мейер, Казань, 1911.

Ст. 2 (вместе со **ст.** 6) была прореферирована Ф. Н. Савченковым в Горном журнале, ч. II, № 5, 1871, стр. 234—251 в обзорной статье «Отношения между атомными весами элементов»; этот реферат воспроизведен в Научном архиве, т. I, стр. 749—761.

Комментарием к **ст. 2** освещающим историю ее написания и, в частности, разработку Менделеевым различных вариантов системы элементов,

содержащихся в **ст. 2**, может служить книга: Б. М. Кедров, День одного великого открытия. Соцэкгиз, 1958.

О предпринятой Менделеевым в 1871 г. переделке **ст. 2** см. в дополнительных комментариях к **ст. 7**.

К стр. 65. Исследования *Жана Баптиста Андрэ Дюма*, касающееся правильностей в отношениях между атомными весами элементов, были опубликованы в C. R., т. 45, стр. 709—712; т. 46, стр. 951—953; т. 47, стр. 1023—1034, 1858. Дюма вывел общую математическую формулу, выражающую атомные веса элементов для каждой естественной группы: $p\mathrm{a} + m\mathrm{d} + n\mathrm{d}'$, где p, m, n являются целыми числами или равны 0, а величины a, d, d′ имеют особые значения для каждой группы элементов. Эти исследования оказали на Менделеева, по его собственному признанию, большое влияние, так как в них делалась попытка охватить одной общей формулой элементы разных групп, т. е. свести в единую систему все элементы. По поводу работ Дюма Менделеев писал в **ст. 7** (*стр. 106* в основном томе), в **ст. 13, 14 и 15** (там же, *стр. 211—213, 259, 314 и 321—322*), в **доб. 1с** и **3с** (там же, *стр. 387* и *405*) и в некрологе, посвященном Дюма (см. **доб. 3п** и **1u**).

Макс Иозеф Петтенкофер напечатал свою работу, посвященную классификации элементов по их естественным группам, в Анналах Либиха, т. 105, 1858, стр. 187—202. Каждая естественная группа содержала три или четыре элемента, причем разность атомных весов у смежных членов группы оказывалась равной или кратной некоторой величине, например 8 или 18. При этом Петтенкофер пользовался (как и Дюма) эквивалентными весами. Ссылки на Петтенкофера сделаны также в **ст. 7, 13, 14** и **15** (*стр. 106, 211, 259, 314, 321—322* в основном томе), в **доб. 1с** (там же, *стр. 387*).

Ссылаясь на *Н. Н. Соколова*, Менделеев имел в виду, по-видимому, его диссертацию «К вопросу о современном состоянии химии» (Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, т. 1, кн. I, 1859, стр. 1—26; кн. II, 1859, стр. 78—92; кн. III, 1859, стр. 167—192); отдельное издание «Рассуждение о современном направлении в химии» (СПб., 1859), перепечатанное в Горном журнале, 1859, № 1, стр. 103—123; № 2, стр. 321—335; № 3, стр. 564—589 под заглавием «О современном направлении химии». В этой работе, критически анализируя воззрения Дюма на природу химических элементов, Соколов развил идею их гомологии и применил ее к атомным весам элементов различных групп. Соколов вывел общую формулу, отличную от формулы Дюма, согласно которой атомный вес элемента равен значению $\mathrm{a} + n\mathrm{d}$, где a — атомный вес первого члена ряда, характерный для каждой группы, d — характерная тоже для каждой данной группы гомологическая разность атомных весов, а n — целое число, указывающее порядок данного члена или его место в ряду других, химически с ним сходных элементов;

составляющих данную естественную группу. В других работах Менделеева, посвященных периодическому закону, ссылок на Соколова больше не делается.

В своей классификации элементов *Е. Ленссен* исходил из той же общей идеи, как и Дюма: охватить единой системой все элементы, распределенные уже по естественным группам, иначе говоря, соединить в общую систему разобщенные до того времени группы. В отличие от Дюма Ленссен искал не общую математическую формулу, которая охватила бы собою все группы, а иной способ взаимного соединения групп. Абсолютизируя принцип триадности, Ленссен последовательно и часто весьма искусственно проводил деление всех элементов на трехчленные группы, в каждой из которых средний член имел бы атомный вес, равный полусумме атомных весов двух крайних членов. Распространяя этот принцип дальше на самые группы, Ленссен соединял три триады вместе в одну «энеаду», в которую входило уже девять элементов; при этом средний член средней триады в такой «энеаде» должен был быть равен полусумме атомных весов средних же членов обеих крайних триад. Так, повторяя принцип триадности на всех этапах составления общей системы элементов, Ленссен получил весьма искусственную конструкцию, которая хотя и охватывала все элементы, но делала это с большими натяжками (см. сб. «Юбилейному Менделеевскому съезду. . .», Госхимтехиздат, 1934, стр. 42). На Ленссена сделаны ссылки в ряде других работ Менделеева: **ст. 7, 13, 14** и **15** (*стр. 106, 213, 259* и *314* в основном томе), **доб. 1с** и **3с** (там же, *стр. 387* и *405*). (*Стр. 15*)

К стр. 75. Следующие далее выводы из **ст. 2** Менделеев неоднократно воспроизводил в своих позднейших работах, посвященных периодическому закону (**ст. 13, доб. 3с** и во всех изданиях «Основ химии» начиная с 5-го). В **доб. 3с** фактически помещен автореферат **ст. 2.** (*Стр. 30*)

К стр. 76. К Примечанию. *Вильям Одлинг* публиковал различные эмпирически составленные таблицы элементов, которые основывались им на разных принципах, но не на основе какого-либо закона, аналогичного периодическому закону химических элементов. Напр., в Phil. Mag. (IV), т. 13, 1857, стр. 423—439, 480—497 он поместил таблицу, основанную на принципе атомности, в которой элементы располагались в естественные группы, а группы сводились в общую систему в такой последовательности: галоиды, группы кислорода, азота, бора и кремния, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, группа магния и цинка и т. д. При этом первый ряд состоял из следующих друг за другом элементов: F = 19,0 = 16, N = 14, B = 14,5, Li = 6,5, Ca = 20,0, Mg = 12,2, Gl = 4,7, Al = 13,7, Cr = 26,3, Mo = 46, Hg = 100, Pd = 53,2. Ясно, что здесь даже приближенно не выдерживается принцип расположения элементов по возрастанию атомных весов, хотя в от-

дельных своих частях эта таблица несколько напоминает «Опыт системы элементов», составленный Менделеевым (ср. особенно *ф. 1* в **ст. 1,** где, как и в системе Одлинга, имеет место расположение элементов по убыванию их атомного веса; напр., у Одлинга Cl = 35,5 S = 32, P = 31; или Br = 80, Se = 79,2, As = 75; или J = 127, Te = 128, Sb = 120, Sn = 117,6. На Одлинга сделаны ссылки в более поздних работах Менделеева, посвященных периодическому закону (см. **ст. 7** и **доб. 1с**, *стр. 106* и *388* в основном томе). (*Стр. 30*)

Ф. Н. Савченков, будучи горным инженером, очень интересовался химией и ее историей. Он выступал с обзорными работами, касающимися природы элементов, в частности вопроса зависимости между эквивалентом и удельным весом (Горный журнал, № 2, 1861, стр. 236—252); понятия элемента и атома рассматривались в его работах «Основные понятия химии» (СПб., 1863) и «История химии» (СПб., 1870). Савченков поместил в Горном журнале (№ 5, 1871, стр. 234—251) пространный реферат двух основных статей Менделеева о периодическом законе (**ст. 2** и **6**) (см. Научный архив, т. I, стр. 749—761). Два года спустя Савченков указал, что гипотеза о единстве элементов получает сильную поддержку благодаря периодической системе Менделеева, но для объяснения периодического закона одной этой гипотезы оказывается мало. (Ср. **доб. 2b,** *стр. 381* в основном томе). (*Стр. 30*)

К стр. 77. Набросок плана намечавшегося сравнительного изучения лития и бериллия см. в Научном архиве, т. I, стр. 18. (*Стр. 31*)

К статье 3

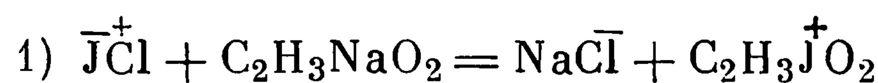
Главным в **ст. 3** является твердое обоснование положения, что атомные объемы простых тел представляют *физическую функцию* периодического характера от атомного веса элементов как аргумента. В этом отношении здесь завершилось подготовительное исследование той «стороны дела», которую позднее Менделеев охарактеризовал как «отношение объемов сходственных соединений элементов» (**ст. 15**, *стр. 274* в основном томе). **Ст. 3** опирается на предшествующие работы Менделеева, проведенные в этой области, и прежде всего на его магистерскую диссертацию (**доб. 2j** и **2k**).

О том, насколько в 1869 г. назрела почва для приведения химических элементов в систему на основании тех или иных физических и химических их свойств, можно судить по одному из докладов, прочитанных на 2-м съезде русских естествоиспытателей в августе 1869 г., т. е. на том самом съезде, на котором Менделеев доложил свое исследование зависимости атомных объемов от атомного веса (**ст. 3**). Такого рода доклад сделал на Отделении химии Н. Э. Лясковский (реферат доклада и выступлений по нему был

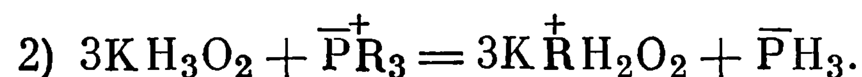
опубликован в ЖРХО, т. I, вып. 8 и 9, стр. 232—235); ввиду интереса всего этого для понимания обстановки, в которой было сделано Менделеевым открытие периодического закона и шла его дальнейшая разработка, указанный реферат ниже приводится полностью.

[231] «*Четвертое заседание, 25 августа.* [232]. . . 3) *Лясковский* изложил усматриваемый им закон, которым определяется *относительная энергия, принадлежащая различным* [233] *членам некоторых естественных групп элементов.* Этот закон, проведенный Лясковским на группе галогенов, может быть выражен так: когда элементы имеют функцию электроположительную, то энергия отдельного члена тем больше, чем больше вес его атома (баридинамизм), и наоборот, когда им принадлежит функция электроотрицательная, то энергия отдельного члена тем меньше, чем больше вес его атома (куфодинамизм); с переменою функции членов группы (аллодинамизм) изменяется и относительная энергия членов соответственно означенному закону. Затем приведены были две естественные такие группы: цезий, рубидий, калий, натрий, литий и другая: барий, стронций, кальций, магний. В обоих случаях оказывается, что элементы вышестоящие вытесняют из соединений элементы нижестоящие, причем больший вес атома соответствует всегда элементу, вытесняющему; так, вес атома цезия более веса атома рубидия и т. д. Следовательно, в этих группах элементов электроположительных энергия их находится в прямой зависимости от веса атома. Обращаясь далее к элементам электроотрицательным, а именно в группе галогенов, оказывается обратное предыдущему: элементы с бо́льшим весом атома подвергаются вытеснению; так, иод вытесняется бромом, бром хлором.

После этого тем же лицом было представлено несколько соображений *относительно функции атомов, составляющих молекулы элементов.* Было выражено, что есть случаи таких молекул, в которых полярность элементов, их составляющих, или электрическая настроенность атомов различна; приведен был пример воды, в которой атомы водорода, по вышесказанному, должны быть различно настроены, хотя бы вследствие, например, того, что, рассматривая хлорноватистую кислоту, построенную по типу воды, в которой один атом водорода замещен хлором, играющим роль электроотрицательную, между тем другой атом водорода — электроположительный. Для подтверждения того же мнения представлены, между прочими, и следующие реакции:



$$1)\ \bar{J}\overset{+}{Cl} + C_2H_3NaO_2 = Na\bar{Cl} + C_2H_3\overset{+}{J}O_2$$



$$2)\ 3KH_3O_2 + \bar{P}\overset{+}{R}_3 = 3K\overset{+}{R}H_2O_2 + \bar{P}H_3.$$

Различная настроенность отмечена знаками; кроме того, в первом уравнении выражается как бы металлическая функция иода, [234] где он во вто-

рой части уравнения находится в электроположительном настроении. В этом случае с переменою функции атома иода изменяется и энергия его, здесь иод не вытесняется бромом и хлором, возможно только обратное вытеснение. Оно и понятно, ибо в приведенном примере электроположительная настроенность элемента должна следовать вышеизложенному закону относительно сих последних.

Эти сообщения вызвали ряд очень оживленных прений следующего содержания:

Н. Н. Бекетов выражает мнение, что вытесняемость элементов зависит: а) от веса атома и б) от удельного его веса. Сопоставляя только два эти условия вместе, становятся понятными и случаи вытеснения, прямо противоположные тому, что было указано Н. Э. Лясковским; так, в группе магния, цинка и кадмия, элемент вытесняющий имеет меньший вес атома: цинк вытесняется магнием. Подобно этому серебро вытесняется медью.

Л. Н. Шишков в подтверждение изложенного Н. Э. Лясковским приводит случай вытеснения серебра ртутью, имеющею больший вес атома.

А. Н. Энгельгардт обращает внимание на различия, в которых находятся элементы в свободном состоянии, а также, упоминая о факте образования ангидрокислот иодом, селеном, теллуром, кремнием, указывает тем на сближение с марганцовыми, хромовыми и другими металлическими кислотами, что указывает на металлическую их, в этих случаях, функцию.

Д. И. Менделеев не соглашается с выводами референта, основываясь на следующем. Уподобляя вытеснение элементов двойному разложению солей, должно законы последнего распространить и на первое, по Бертоллету же двойное разложение солей подчиняется: а) влиянию масс и б) существованию обратных реакций. Следовательно, принимая параллелизм между вытеснением и двойным разложением солей, ни в каком случае нельзя говорить о вытеснении натрия калием, не говоря в то же время и обратного, и значит не может быть и таблиц вытеснения; в противном случае придем к отрицанию Бертоллетова закона, что, кажется, будет слишком смело.

Н. Э. Лясковский, обращаясь к сказанному, говорит, что в случаях, им приводимых, влияние масс устраняется, потому что берутся эквивалентные количества; параллелизм и двойное раз[235]ложение не отрицается вследствие того, что принимаются молекулы как взаимодействующие вещества. Касательно же других случаев можно сказать: или мы не умеем их подвести под закон Бертоллета или закон этот не применим в рассматриваемом случае.

А. М. Бутлеров полагает, что замещение в сложных частицах идет постепенно, а следовательно образование определенного продукта часто имеет место не из первоначального вещества, а уже из предшествующего продукта замещения. Обстоятельство это достаточно объясняет неодинаковую легкость,

с которой происходит первый и последний продукт; поэтому, кажется, нет надобности для объяснения принимать различные полярности».

Вопрос, поставленный Лясковским, имел известное отношение к сообщению, сделанному Менделеевым за два дня до того (23 августа 1869 г.), на втором заседании того же Химического отделения 2-го съезда русских естествоиспытателей. Приведенная в этом сообщении таблица элементов (см. **ст. 3**, *стр. 32* в основном томе) давала объяснение и тем фактам, которые были приведены Лясковским; в самом деле, металлические свойства элементов (соответственно — основные свойства их окислов) в главных подгруппах возрастают по мере увеличения атомного веса, а неметаллические свойства (соответственно — кислотные свойства окислов) при этом падают. Для побочных же подгрупп зависимость носит обратный характер, по крайней мере для левой части таблицы, приведенной в **ст. 3**. Таким образом, Менделеев имел возможность уже на заседании 25 августа объяснить с помощью своей системы элементов, почему более тяжелый цезий активнее более легкого рубидия и в то же время более тяжелый иод менее активен, чем более легкий бром, а бром менее активен, чем еще более легкий хлор. Вместе с тем можно было объяснить факты, указанные Бекетовым, тем, что члены побочных подгрупп обнаруживают обратную зависимость, вследствие чего более легкая медь активнее более тяжелого серебра и более легкий магний активнее более тяжелого цинка. Спустя два года (в **ст. 7**) Менделеев писал по аналогичному поводу, что в его системе элементов отразилось и то рациональное, что содержалось в электрохимическом учении, сторонником которого выступил, в частности, Лясковский. В рукописи **ст. 7** Менделеев писал: «. . . периоды. . . начинаются резкими щелочными металлами, а кончаются резкими же по химическому характеру галоидами. Элементы этих групп издавна, еще электрохимиками, ставились по концам системы элементов, и это совпадение рационального распределения элементов по их атомному весу с тем, какого достигли, руководствуясь соображениями совершенно иного рода, я выставляю здесь как одно из ясных доказательств естественности закона периодичности» (Научный архив, т. I, стр. 376—378).

На следующем (пятом) заседании Отделения химии состоялся доклад Н. Н. Бекетова об атомности элементов, который имел известное отношение к работе Менделеева о количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов, доложенной 2 октября 1869 г. на заседании РХО. По указаной причине об этом докладе Бекетова сказано в комментариях к **ст. 4**. Комментарием к **ст. 3** может служить § 1 раздела III книги: Б. М. Кедров. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе, изд. АН СССР, 1959.

К стр. 71. К примечанию. Статья *Лотара Мейера* «Природа химических элементов как функция их атомных весов», датированная декабрем 1869 г.,

была напечатана в VII дополнительном томе Анналов Либиха за 1870 г. (книжка журнала с этой статьей вышла в свет в марте 1870 г.). В тексте статьи Л. Мейер привел таблицу элементов, которая, по его же словам, «во всем существенном тождественна с данной Менделеевым». Повторяя первый и главный вывод **ст.** 2 Менделеева (см. *стр. 30* в основном томе), Л. Мейер отмечает, что «свойства элементов в большинстве случаев являются периодическими функциями атомного веса: те же или сходные свойства повторяются, когда атомный вес увеличивается на определенную величину — сначала на 16, потом примерно на 46 и, наконец, на 88—92 единицы». В таблице, приведенной в статье Мейера, в ряду B = 11,0, Al = 27,3 и Tl = 202,7 поставлен также индий с измененным атомным весом (In = 113,4), что явилось реализацией указания Менделеева, сделанного в той же его **ст. 2** (*стр. 27* в основном томе), где говорится, что относительно таких элементов, как иттрий, торий и индий, существует большое сомнение относительно их места в системе, поскольку эти элемены мало изучены и их атомный вес едва ли верно установлен. Но в отношение тория и урана Л. Мейер не учел того, что было сообщено Менделеевым в октябре 1869 г. на заседании РХО (см. **ст.** 4), хотя реферат этого сообщения был опубликован в корреспонденции В. Рихтера из Петербурга в Berichte еще в конце октября 1869 г. (по н. ст.). Но, ставя индий с измененным атомным весом в группу B — Al, Л. Мейер при этом делал такую оговорку, которая свидетельствовала о том, что изменение атомных весов элементов на основании обнаруженной закономерности он считал неправомерным; свою статью он закончил предупреждением: «. . . было бы преждевременно на основании таких шатких опорных точек предпринимать изменение общераспространенных в настоящее время атомных весов». Тем самым сводилось на нет единственное изменение, внесенное Л. Мейером в атомные веса элементов. Это свидетельствовало, что Л. Мейер не только не открыл периодического закона до Менделеева, но даже позже, зная о работах русского химика, не понял глубокого значения сделанного открытия и не увидел в нем нового, «строго поставленного» (по выражению Менделеева) закона природы, опираясь на который можно было изменять неправильно определенные чисто эмпирическим путем данные. На это весьма существенное обстоятельство позднее, в 1871 г. (**доб. 1с**) и в 1880 г. (**доб. 3с**), обратил внимание Менделеев, отвечая на попытку Л. Мейера приписать себе открытие периодического закона.

К статье Мейера 1870 г. был приложен чертеж, выражающий в графической форме зависимость атомных объемов от атомного веса элементов (впоследствии этот чертеж получил название «кривой Лотара Мейера»). Самая идея составления такого графика была высказана Менделеевым еще при подготовке выводов из **ст.** 2 (см. Научный архив, т. I, стр. 28) и в тексте сообщения, сделанного в августе 1869 г. (**ст.** 3), но первое графи-

ческое осуществление этой идеи принадлежит Л. Мейеру, что и отмечено Менделеевым. На Л. Мейера сделаны ссылки в ряде работ Менделеева (в **ст. 5, 6, 13, 14** и **15**, *стр. 59, 73—74, 230—231, 259, 314, 322—323 и 332*), в **доб. 1с** и **2с**, тем же, *стр. 389—390, 396—405*). (*Стр. 48*)

К статье 4

Главным в **ст. 4** является твердое обоснование того положения, что высшая валентность («атомность») элемента в солеобразующем окисле представляет собой *химическую функцию* периодического характера от атомного веса элементов как аргумента. В этом отношении здесь завершается подготовительное исследование той «стороны дела», которую позднее Менделеев охарактеризовал как «состав солеобразных их {элементов} соединений» (**ст. 15**, *стр. 274* в основном томе). **Ст. 4** опирается на предшествующие работы автора, касающиеся этого же вопроса, и прежде всего на его «теорию пределов» (**доб. 4j** и **4k**). **Ст. 4** была подробно прореферирована в Berichte (т. II, 1869, стр. 553) В. Рихтером. Приведя основные положения статьи и подчеркивая, что речь идет о дальнейшей разработке построенной Менделеевым системы химических элементов, референт закончил свою информацию следующими словами, обращенными к немецким химикам: «Я думаю, что эта интересная формулировка не замедлит возбудить Ваше внимание» (см. Научный архив, т. 1, стр. 90). Номер Berichte с рефератом Рихтера вышел в свет в конце октября (по н. ст.), так что Л. Мейер не мог не знать о **ст. 4** Менделеева, поскольку свою первую статью о системе элементов Л. Мейер датировал декабрем 1870 г.

Вопрос о предельности значения атомности элементов и о предполагаемой причине этого явления был поставлен на обсуждение Бекетовым на 2-м съезде русских естествоиспытателей, на котором с сообщением об атомных объемах выступал и Менделеев (**ст. 3**). Исследовав *физическую* функцию атомного веса, представленную атомными объемами, Менделеев перешел к изучению *химической* его функции, каковой в первую очередь служила атомность элементов по водороду и особенно по кислороду, причем именно высшая, т. е. предельная атомность. К такого рода исследованию Менделеев был подготовлен своими предшествующими работами над формами соединений в связи с теорией пределов (**доб. 4j**), которая возникла в 1861 г. в результате логического развития более ранней работы Менделеева (магистерской диссертации) над удельными объемами. Эта последовательность развития тематики научного исследования как бы повторилась на новой, высшей ступени спустя 8—13 лет: в начале своего научного пути Менделеев шел от изучения удельных объемов (**доб. 2j** и **2k**) в 1856 г. к изучению

предельных форм соединений в 1861 г. (**доб. 4j** и **4k**); в расцвете своей научной деятельности, в ее кульминационном пункте, при разработке периодического закона непосредственно после его открытия, Менделеев также сначала обратился к анализу атомных объемов в их зависимости от атомного веса (август 1869 г.), а затем перешел прямо к анализу предельной атомности элементов по кислороду и водороду, опять же в их зависимости от того же атомного веса.

Выступление Бекетова по этому вопросу могло подтолкнуть мысль Менделеева, двигавшуюся уже по этому пути, тем более что оно было сделано всего три дня спустя после того, как Менделеев на том же Отделении химии сообщил о результате только что законченного им исследования периодического закона с его физической стороны (т. е. в части атомных объемов) и был подготовлен к тому, чтобы приступить к дальнейшей разработке своего открытия с другой, а именно — химической его стороны. Реферат доклада Бекетова помещен в ЖРХО (т. I, вып. 8 и 9, 1869, стр. 235—236). В связи со сказанным представляет интерес привести этот реферат здесь полностью.

[235]. *Пятое заседание, 26 августа.*

Н. Н. Бекетов сообщил:

1) *Об атомности элементов.* Высшая степень соединения двух тел между собою, или предельная степень, послужила основанием учению об атомности элементов. Основываясь на предельных соединениях, по преимуществу водорода с разными элементами, их разделили на двуатомные, трехатомные и т. д. Многие химики предположили, что атомность, или, пожалуй, коэффициент соединяемости, постоянен; но опыт не подтверждает этого предположения. Из всех элементов, может быть, один углерод удовлетворяет этой гипотезе, так как он и с водородом и с хлором, с кислородом и серою дает эквивалентные (одинаковой предельности) соединения.

Отступления от этой гипотезы, представляемые другими элементами, объясняли различно для различных случаев: то, например, накоплением многоатомных атомов, удерживаемых один другим в частице (соединения хлора с кислородом), то различною ролью элементов в химических соединениях (соединения серы с металлами и соединения серы с кислородом). Но существование трихлористого йода и соединений его с хлористым калием противоречит обоим объяснениям, так как в первом йод является трехатомным, а во втором калий пятиатомным. Ограничиваясь этими замечаниями о неприменимости во [236] многих случаях настоящего учения об атомности, я постараюсь указать на возможные причины предельности соединений, следовательно показать, насколько это явление может служить основанием

учению об атомности, значения которого для развития науки я не отвергаю. Причины, обусловливающие предел соединения двух элементов, могут быть двоякого рода, чисто геометрические и физико-химические. Первые зависят от формы частичек, которая допускает присоединение только известного числа частичек другого тела; вторые, зависящие от химических свойств материи, выражаются по преимуществу количеством теплоты, отделяющейся при соединении. Чем более два элемента при своем соединении могут выделять теплоты, тем они способнее к соединению и тем прочнее происшедшее соединение. Потому мы можем себе представить, что непрочность возможного по аналогии соединения не позволит ему образоваться; для примера укажем на несуществование пятихлористого азота, возможного с точки зрения геометрической, так как существует пятихлористый фосфор и ангидрид азотной кислоты. Несуществование пятихлористого азота становится понятным, если вспомнить, что уже при образовании трихлористого азота не отделяется теплоты и что соединение это известно своею непрочностию. Итак, по моему мнению, по крайней мере два фактора имеют влияние на предел соединения, а следовательно и на атомность элементов. А потому естественно, что когда одно условие, по-видимому постоянное (форма частиц), допускает возможность неизменной атомности, другое, изменяющееся (химическая энергия соединения), своим влиянием изменяет предел, а следовательно и самую атомность. Этим, например, объясняется, почему азот и фосфор дают с водородом соединения одинакового предела, тогда как с хлором первый достигает только того же предела, фосфор же как более энергический в этом случае достигает, как известно, высшего предела; то же мы видим в группе так называемых железных металлов, у которых предел соединяемости с кислородом и хлором, а следовательно и атомность, все понижается, начиная от хрома и кончая никелем».

Менделеев спустя месяц с небольшим (2 октября 1869 г.) дал, как известно, другой ответ на вопрос о предельной атомности, показав, что она так же как и другие свойства элементов, является функцией их атомного веса и соответствует положению элемента в периодической системе. Об этом напечатано в том же выпуске ЖРХО (вып. 8 и 9, стр. 213), где Менделеев сообщает, что «количество кислорода, могущее заключаться в соляных окислах, определяется порядком элементов по величине {веса} их атома». О переменности значений атомности у разных элементов он сообщил еще раньше (в марте 1869 г.) в своей первой статье, посвященной периодическому закону (см. ст. 2).

Комментарием к ст. 4 может служить § 2 раздела III книги: Б. М. Кедров. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону, изд. АН СССР, 1959.

К стр. 21. В тексте **ст.** 4 (в т. II ЖРХО, 1870 г., хранящемся в личной библиотеке Менделеева) рукой автора слово «галоидов» заменено словом «хлора». По-видимому, автор учел способность хлора давать кислоту состава HRO_4, т. е. в данном случае хлорную кислоту. (*Стр. 57*)

К статье 5

Главным в **ст.** 5 и в следующей за ней непосредственно **ст.** 6 является выработка «Естественной системы элементов», в которой а) все элементы оказываются на своих естественных местах с исправленными атомными весами и б) открывается возможность вывести точные предположения о свойствах еще не открытых элементов. Первому из этих достижений посвящена **ст. 5**, второму — по преимуществу **ст. 6.**

Первоначально (осенью 1870 г.) Менделеев задумал и вчерне уже написал статью «К системе элементов» (Научный архив, т. I, стр. 121—137), которая охватывала собой весь круг вопросов, касавшихся «Естественной системы элементов». Но затем он разделил ее на две отдельные статьи (**ст.** 5 и 6) в соответствии с тем, что в одной из них (**ст.** 5) рассматривался вопрос об изменении атомных весов ряда элементов, и прежде всего Ce, In и Ur, а в другой (**ст.** 6) — давалось описание свойств еще не открытых элементов.

Вопросом об изменении атомных весов у Ur, In, Th, Ce и его спутников Менделеев вплотную занялся, по-видимому, в середине 1870 г., после завершения работы над вып. 3 «Основ химии». Обнаруженные рукописи таблиц элементов с внесенными в них исправлениями дают возможность восстановить картину этой огромной работы, проделанной Менделеевым (см. Научный архив, т. I, стр. 103—111).

Отклик на **ст.** 5 был напечатан в Горном журнале, ч. II, № 4, 1871, стр. 128—129 (Научный архив, т. I, стр. 747—748).

По поводу ссылки Менделеева на работы чешского химика Богуслава Браунера над церием (Архив, т. I, стр. 54) см. книгу: Б. К е д р о в и Т. Ч е н ц о в а. Браунер — сподвижник Менделеева, изд. АН СССР, 1955.

К стр. 446. *Роберт Бунзен* пришел к определению теплоемкости индия, по-видимому, непосредственным путем, минуя теоретические указания, сделанные Менделеевым за полтора года перед тем на основании периодического закона (см. **ст. 2, ст.** 3). Будучи строгим экспериментатором-химиком, Бунзен относился с недоверием к теоретическому мышлению, как это наблюдалось у многих естествоиспытателей Западной Европы того времени. Его ученик Б. Браунер вспоминал, что, когда он однажды в дни своей молодости (в 70-х годах XIX века) с восторгом отозвался о периодической системе элементов Менделеева, Бунзен ему возразил, что такого рода обобще-

ний можно составить сколько угодно из цифровых данных, помещенных в биржевом листке (см. «Dopisy Dimitrije J. Mendelejeva českému chemikovi Bohuslavu Braunerovi», Praha, 1952). (*Стр. 60*)

К стр. 448. Первоначально в статье были приведены данные не только для двух рядов (Rb Sr—Zr и Cs Ba—Ce), но и для ряда K Ca — Ti; затем в рукописи Менделеев вычеркнул то, что относилось к ряду K Ca — Ti (см. Научный архив, т. I, стр. 154). Но ниже в тексте остались ссылки на K, Ca и Ti: «Замечая (см. таблицу), что при переходе от K, Rb к Cs или от Ca, Sr к Ba мы встречаем более энергетические основания, станет понятным, почему, идя от TiO^2 и ZrO^2 к CeO^2, мы переходим от слабо кислотных окислов к основным». (*Стр. 62*)

К стр. 450. В т. 1002 личной библиотеки Менделеева вклеены листочки бумаги с записями экспериментальных исследований теплоемкости Ce и Ba, проведенных Менделеевым. Эти материалы войдут в подготовляемый ныне к печати Научный архив, т. II. (*Стр. 64*)

К статье 6

Главным в статье, как указывает само ее название, является описание свойств не открытых еще элементов, предсказанных на основании периодического закона.

В т. 1002 личной библиотеки Менделеева обнаружен, по всей вероятности, общий план **ст.** 6 (Научный архив, т. I, стр. 179). Вместе с тем это был и план дальнейших исследований самого Менделеева.

Сравнительно недавно обнаруженные в ленинградских архивах документы, а также дневник, который Менделеев начал вести с 27 ноября 1870 г., т. е. за два дня до окончания **ст.** 6, свидетельствуют о том, что Менделеев лично намеревался отыскать предсказанный им экасилиций. Через день после заседания 3 декабря 1870 г. он обратился к ректору СПб. университета с письмом, в котором писал: «Замеченная мною периодическая зависимость между свойствами и атомными весами простых тел дает возможность предвидеть существование и предугадать свойства некоторых еще не открытых простых тел, о чем и сообщено мною в экстренном заседании Русского Химического Общества. Желая проверить хотя часть высказанных при этом заключений, я принужден заняться исследованиями некоторых редких минералов, а потому прошу Вас обратиться в Горный Институт и попросить от него некоторые из минералов, имеющихся в его запасах, назначенных для научной работы» (см. Научный архив, т. I, стр. 186—187). Комментарием к этому пункту трудов Менделеева может служить статья, помещенная в сб. «Химия редких элементов», ИОНХ АН СССР, вып. 1, 1954, стр. 7—

17; лабораторные записи, сделанные Менделеевым в своем дневнике, войдут в подготовляемый к печати т. II Научного архива Д. И. Менделеева.

Реферат **ст. 6** (вместе со **ст. 2**), составленный в 1871 г. Ф. Н. Савченковым, воспроизведен в Научном архиве, т. I, стр. 745—761. Кроме того, **ст. 6** была очень подробно прореферирована В. Рихтером как сообщение, сделанное на экстренном заседании РХО 3 декабря 1870 г. (опубликовано в Berichte, т. III, 1870, стр. 990—992; воспроизведено в Научном архиве, т. I, стр. 188—191). По поводу предсказания экасилиция в реферате говорится: «Интересные предсказания, если бы удалось этот элемент действительно открыть! Путь к этому был бы указан через a priori предположенные свойства».

Комментариями к **ст. 6** могут служить следующие архивные материалы, относящиеся ко времени ее написания: а) литографическое издание курса лекций по химии, который Менделеев читал, по-видимому, на Высших женских курсах в 1870/71 учебном году (**доб. 3n**); часть лекций была прочитана в ноябре—декабре 1870 г., т. е. в то самое время, когда писалась и докладывалась в РХО **ст. 6**; эти лекции как раз и посвящены изложению «Естественной системы элементов» (Научный архив, т. I, стр. 233—276). Особый интерес представляют две таблицы: одна, составленная незадолго до выработки «Естественной системы» (там же, стр. 236), другая, по-видимому, тотчас после ее выработки (там же, стр. 275), а также графическое изображение зависимости атомных объемов от атомных весов (там же, стр. 271); (см. *ф. 22* и *25* в **доб. 3n**): б) дневник, упомянутый выше; его заглавие «Естественная система элементов» указывает прямо на его связь со **ст. 6**.

К стр. 26. См. **доб. 4o.** (*Стр. 70*)

К стр. 27. По-видимому, *Н. Бауер* — это студент-химик Петербургского университета, работавший под руководством Менделеева. (*Стр. 71*)

К стр. 33. Работы *К. К. Клауса*, касающиеся химии платиновых металлов, изданы в серии «Классики науки» (Изд-во АН СССР, 1954). Ссылки на Клауса встречаются и в других работах Менделеева (**ст. 7** и **доб. 2b**, *стр. 107* и *380* в основном томе). (*Стр. 77*)

К стр. 38. В протоколе апрельского заседания РХО сказано: «*Г. Густавсон*, описав условия получения *хлористого бора* из борного ангидрида и пятихлористого фосфора, сообщает, что другие галоидные соединения фосфора не действуют на борный ангидрид, причем указывает на аналогии между бором, кремнием и углеродом» (ЖРХО, т. II, вып. 5 и 6, 1870, стр. 129). В статье «О галоидных соединениях бора» (там же, стр. 178—181) Густавсон писал: «Близкое сходство в этом отношении бора с углеродом — очевидно: достаточно упомянуть о том, что в последнее время был получен

хлористый углерод при действии пятихлористого фосфора на сернистый углерод, следовательно способом, весьма аналогичным с только что изложенным способом добывания хлористого бора . . . понятно, что аналогия элементов явится в другом виде, если рассматривать не галоидные соединения, а соединения водородистые, им противоположные. Здесь я могу указать только на то, что таблица элементов, предложенная Д. И. Менделеевым, ясно выражает обе эти противоположные стороны характера упомянутых элементов. Некоторое доказательство тому, что бор в этом последнем отношении стоит далее от углерода, нежели кремний, я нахожу в том, что водородистый бор до сих пор неизвестен и не образуется при тех условиях, при которых можно было бы ждать его образования» (там же, стр 180).

Продолжая эти работы, Густавсон и пришел к тому открытию, о котором Менделеев говорит в **ст.** 6, а также в **ст. 7** (*стр. 175* в основном томе). (*Стр. 83*)

К стр. 43. Менделеев употребляет двоякий термин для обозначения сходства элементов в пределах ряда и группы: «атоманалогия» и «атомология». Оба термина тождественны друг другу. (*Стр. 88*)

К стр. 45. В записной книжке Менделеева сохранился листок с записью различных санскритских слов, из которых он подбирал названия для неоткрытых еще элементов (Научный архив, т. I, стр. 179). (*Стр. 91*)

К стр. 53. Примечание о том, что ильмений есть, возможно, искомый экасилиций, сделано, по-видимому, при корректуре. На стр. 6 упомянутого выше дневника имеется запись: «Ильмений Германа есть не что иное, как экасилиций? 1 января 1871 г.» (см. Научный архив, т. I, стр. 627). (*Стр. 98*)

К статье 7

Главным в **ст. 7** является то, что в ней разработаны и систематически освещены буквально все стороны открытого закона, важнейшие его приложения.

В 1877 г. извлечения из **ст. 7** были напечатаны в английском научном трехмесячнике. По этому поводу на первой странице оттиска **ст. 7,** вплетенного в т. 1011 своей личной библиотеки, Менделеев записал: «Хорошее извлечение имеется в The Quarterly Journal of Science. W. Crooks, № LV, July 1877 под названием The Chemistry of the Future. Без подписи».

Первоначальное название **ст. 7** (по-русски), включающее предлог «для», не было случайным у Менделеева. Соответствующее выражение он употреблял и в других своих работах, например в **ст. 13** (см. *стр. 215* в основном томе), где говорится о «периодической законности для химических элементов».

Предлог «для» употребляется в данном случае в смысле предлога «у». Однако это может звучать несколько двусмысленно, так как может создать впечатление, что периодическая законность не присуща внутренним образом самим химическим элементам, а кем-то привнесена извне, придумана *для* них. Возможно, что по этим соображениям Менделеев при окончательном редактировании **ст. 7** отказался от первоначальной формулировки ее заглавия и опустил из него предлог «для».

К написанию **ст. 7** Менделеев приступил, по-видимому, в феврале 1871 г., сразу же после завершения работы над последним (четвертым) выпуском «Основ химии». Как сказано в примечании к **доб. 1с**, он сначала предполагал дать одну общую статью о своих работах над периодическим законом (в целях правильной и полной информации иностранных химиков на этот счет). Установлено, что основой для такой общей и вместе с тем итоговой статьи ему должна была послужить **ст. 2**, переработанная в соответствии с позднейшими его достижениями и переведенная на немецкий язык. На обложке отдельного оттиска **ст. 2**, обнаруженной в архиве Менделеева, сделан набросок плана такой общей статьи, начинающейся словами «Закон периодич{ности}», которые, по-видимому, должны были служить ее заглавием (см. Научный архив, т. I, стр. 309—310). Текст же самой **ст. 2** в соответствии с этим планом отредактирован, пополнен новыми данными, а данные, устаревшие к 1871 г., опущены (см. там же, стр. 311—327). По-видимому, в марте 1871 г. Менделеев решил выделить из своей общей статьи о периодическом законе заметку, касающуюся приоритетного вопроса [**доб. 1с**]. В результате дальнейшей работы **ст. 7** разрослась по объему и далеко вышла за первоначально намеченные рамки **ст. 2**, дополненной и переведенной на немецкий язык.

Менделеев обнаружил в своей опубликованной **ст. 7** ряд опечаток, полный перечень которых он записал на последней странице оттиска, вплетенного в т. 1011 его личной библиотеки (см. Д. И. Менделеев. Новые материалы по истории открытия периодического закона, 1950, стр. 83 и *ф. 10;* Научный архив, т. I, стр. 517). Часть этого списка была опубликована в Liebig's Annalen Suppl., в VIII, № 2, 1872. В **ст. 7** все эти опечатки исправлены.

Комментарием к **ст. 7** может служить раздел IX книги: Б. М. Кедров. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе, изд. АН СССР, 1959.

К стр. 138 *И. Г. Гладстон* в статье «О соотношениях между атомными весами аналогических элементов» (Phil. Mag. (IV), т. 5, 1853, стр. 313—320) расположил все элементы в один ряд по величине их атомных весов; но так

как он оперировал старыми числами Берцелиуса, то обнаружить повторяемости свойств или вообще какой-либо закономерности ему при этом не удалось. На Глэдстона (Гладстона) сделаны ссылки в других работах Менделеева: в **ст.** 13, 14 и 15 (*стр. 211*, *259* и *314* в основном томе) и в **доб. 1с** (там же, *стр. 387*)

Дж. П. Кук (1854 г.) расположил все элементы в шесть рядов (соответствующих естественным группам), причем для каждого ряда он подобрал эмпирическую формулу, выражавшую атомные веса элементов, входящих в данный ряд (группу). В первый ряд вошли галоиды и циан (CN); во второй — S, Se, Mo, Te, V, W, и Ta; в третий — N, P, As, Sb, Bi (кроме того, во все три ряда вошел кислород); в четвертый — C, B, Si; в пятый — большинство металлов; в шестой — H и щелочные металлы. На Кука сделана ссылка также в **ст.** 13 и **доб. 1с** (*стр. 211* и *387* в основном томе).

П. Кремерс выступил в Анналах Поггендорфа (т. 85, 1852, стр. 262) со статьей, в которой отмечалось, что эквивалентные веса многих элементов, входящих в одну и ту же естественную группу, обнаруживают разность порядка восьми единиц, причем у некоторых металлов (магний, кальций, железо) они равны произведению 4 на нечетное число ($Ca = 20 = 4 \times 5$), а у некоторых неметаллов (кислород, сера, фосфор, селен и др.) они равны произведению 4 на четное число ($O = 8 = 4 \times 2$). Ссылки на Кремерса сделаны и в других трудах Менделеева: в **ст.** 13, 14 и 15 (см. *стр. 211*, *259* и *314* в основном томе) и в **доб. 1с** (там же, *стр. 387*). (*Стр. 106*)

К стр. 139. Ссылка на то же место из работы *А. Штреккера* сделана и в **ст.** 13 (*стр. 212—213* в основном томе). Интересно отметить, что относительно другой, более ранней работы Штреккера («Краткий учебник органической химии», перевод, СПб., 1856) Менделеев в своей рецензии писал: «Один из важных недостатков учебника Штреккера есть резкость положений и законов, не свойственная естественным наукам. Только в науках чисто отвлеченных — в логике и математике — возможны и существуют неизменные законы, формулы полной точности. С того времени, как введением естественной системы (вместо искусственной) значительно подвинули вперед все науки о природе, стало понятным, что логически простое деление вовсе не согласно с природою, где ни в чем нет резких границ. Штреккер не старался провести подобной идеи в своем учебнике... Только в немногих случаях, рассматривая известную группу тел, он описывает их общие свойства, но редко связывает сходные тела различных групп... Сущность этой (штреккеровской. — *Ред.*) системы может быть выражена так: хорошо изученное — сначала, плохо изученное — в конец; вместе соединить то, что имеет один или несколько сходных признаков. Система, совершенно лишенная естественности» (Соч., т. XV, стр. 154—155). Как видим, здесь Менделеев крити-

кует Штреккера с принципиальной позиции за те же недостатки, какие были свойственны прежним искусственным системам элементов (см. **ст. 2 и 7**, *стр. 10—14* и *125—126* в основном томе). (*Стр. 106*)

К стр. 146. В рукописи и напечатанной статье стояло: Fe, Ni, Co, как это было в некоторых первоначальных записях и как это оставлено ниже, в табличке. Здесь же эта описка исправлена редакцией. (*Стр. 112*)

К стр. 147. В ряде случаев Менделеев вместо слова «члены» (ряда) пишет «числа», исправляя эта иногда в дальнейшем. Здесь по смыслу должно стоять «членами», но не «числами», что и исправлено редакцией. (*Стр. 113*)

К стр. 151. В оттиске **ст. 7**, помещенной в т. 1011 личной библиотеки Менделеева, на табл. 2 Менделеевым карандашом сделан расчет: между S = 32, Se = 78 и Te = 125 записал разности атомных весов: 46 и 47. Уловив ход возрастания этой разности (каждый раз увеличение ее на 1), Менделеев прибавил к 125 (атомный вес Te) число 48 (увеличение разности еще на 1) и получил число 173 в качестве предполагаемого атомного веса экателлура. (*Стр. 116*)

К стр. 161. Перечисленные пять приложений периодического закона соответствуют пяти разделам **ст. 7** (со второго по шестой).

Первоначально в тексте рукописи статьи шли еще три приложения закона: а) к молекулярным соединениям, б) к полимерии неорганических соединений и в) к изучению физических свойств простых и сложных тел. К этому месту первоначально следовало примечание: «Три последние главы взойдут в особую статью (для окончания которой недостает некоторых фактов и наблюдений), которую представлю, окончив некоторые начатые мною наблюдения». Все это затем Менделеев вычеркнул из своей статьи, перенеся из ее текста в одно общее примечание. Из этого примечания следует, что у Менделеева сначала было намерение написать особую статью, которая охватила бы три дополнительные приложения закона, не вошедшие в **ст. 7**. Но при завершении своей статьи летом 1871 г. автор ограничился указанием на то, что эти дополнительные вопросы он изложит особо. Во второй половине 1871 г. он предпринял такого рода попытку — закончить ранее начатые им работы (см. **ст. 8** и **доб. 2i, 2l** и **2m**). (*Стр. 124*)

К стр. 162. Переводчик (Вреден) нередко переставлял отдельные слова в тексте переводимой статьи. Редакция в таких случаях сохранила первоначальный текст русского оригинала. (*Стр. 124*)

К стр. 164. Мы называем современным (или «менделеевским») то понятие химического элемента, содержание которого, как это имеет место в дан-

ном случае, раскрывается через указание связи этого понятия с периодическим законом (по этому поводу могут служить комментариями: сб. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение», 1947, и «Философские записки», № 1, 1946 и № 6, 1953). (*Стр. 126*)

К стр. 165. Как и в **ст. 6**, Менделеев здесь употребляет в качестве синонима два термина: «атоманалогический» и «атомологический». Вреден всюду переводит их как «атоманалогический». Редакция сохранила здесь оба термина в соответствии с рукописным оригиналом. (*Стр. 127*)

К стр. 166. Формула BeO^3 для соединений группы азота (гр. V) является не соответствующей. По-видимому, здесь описка и вместо BeO^3 следовало поставить BeO^2. (*Стр. 127*)

К стр. 167. В рукописи и в опубликованной статье вместо ZnO (?) стояло ZrO^2. В списке опечаток и исправлений Менделеев отметил и это, что и было учтено редакцией. (*Стр. 128*)

К стр. 168. По поводу изоморфизма фтористых соединений Ti, Nb и W (расположенных в системе элементов по диагонали) Менделеев сделал особое сообщение в августе 1871 г. на 3-м съезде русских естествоиспытателей, где вместо соединений Ti привел аналогичные соединения Zr (см. **доб. 2i**). (*Стр. 129*)

К стр. 173. В рукописи и в печатной статье вместо «цинка» со знаком вопроса стояло «циркония». Менделеев внес соответствующее исправление в списке опечаток, которое учтено редакцией. (*Стр. 132*)

К стр. 180. В рукописи и в печатной статье указаны стр. 281—285 в **т.** II «Основ химии», но на этих страницах нет соответствующего отсылке текста. Этот текст находится на стр. 581—585 (см. раздел «Соли фосфорной кислоты. Фосфоромолибденовая кислота» в гл. 13 «Фосфор», т. XIV). Сравнивая соединения урана с соединениями молибдена и вольфрама, Менделеев поясняет:

«Это сравнение становится особенно ясным при том изменении в весе атома урана, которое предложено мною на стр. 383 (см. **доб. 4о.** — *Ред.*); удвоив пай урана, мы получим для окиси урана такую же формулу, как и для молибденового ангидрида, и их должно отнести, судя по системе, помещенной в начале этого тома (см. **доб. 1а**, вклейка. — *Ред.*), к одной группе элементов». (*Стр. 137*)

К стр. 194. См. доб. 4о. (*Стр 148*)

К стр. 195. Как показывают записи в дневнике, Менделеев в течение 1871 г. проводил большие экспериментальные исследования над редкоземель-

ными металлами, а также Ti, Y и другими элементами. Эти материалы войдут в т. II Научного архива. См. также конец письма Эрленмейеру (Научный архив, т. I, стр. 707). (*Стр. 149*)

К стр. 196. В напечатанной статье после слова «ждать» добавлено «в рядах». Это создает некоторую неясность, ибо неоткрытые элементы ожидались, конечно, не только в рядах, но одновременно и в группах. Поэтому здесь сохранен текст рукописи. (*Стр. 150*)

⊙⊙ В напечатанной статье опущено слово «четных», тогда как здесь речь идет именно об отсутствующих элементах гр. I *четных* рядов. Поэтому здесь сохранен текст рукописи. (*Стр. 150*)

К стр. 197. В опубликованной статье подчеркнут не «экабо̆р», как в рукописи и как это следует по смыслу, а слово «один». Здесь оставлено так, как было в рукописи. Вообще же редакция стремилась сохранить также и те подчеркивания, которые были сделаны в рукописи, но затем не были перенесены в немецкий перевод, равно как и те, которые сделаны в переводе, хотя они и отсутствовали в рукописи. (*Стр. 150*)

К стр. 199. Вместо слов «то есть» в немецком переводе стоит «так как». Это существенно меняет смысл фразы: в рукописи объем около 15 для Eb показан как *следствие* того, что удельный вес его около 3,0. В переводе, напротив, объем выступает как *основание* для определения удельного веса. Здесь оставлено так, как было в рукописи, хотя более точно выражение «так как», а не «то есть»: ведь сначала Менделеев определял значение атомного объема и уже из него потом выводил предполагаемое значение удельного веса. (*Стр. 152*)

К стр. 200. В немецкой статье здесь подчеркнут не только «экаалюминий», о котором непосредственно сейчас идеть речь, но и «экасилиций», о котором говорится несколько ниже, где он и подчеркнут в рукописи. (*Стр. 153*)

⊙⊙ При переводе слово «их» расшифровано как «Ea и Es». (*Стр. 153*)

⊙⊙ В напечатанной статье слова «понятны из того» расшифрованы так: «вытекают из следующих аналогий». (*Стр. 153*)

К стр. 201. В опубликованной статье к числу «4,7» следует примечание, помещенное в основном томе на *стр. 154* к слову «форме». (*Стр 153*)

⊙⊙ В своем дневнике по поводу ильменорутила Менделеев записал: «По Кокш{арову} уд. в{ес} 5,0 — отчего? Обык{новенный = } 4,2». Этот дневник будет опубликован в т. II Научного архива Д. И. Менделеева. (*Стр. 154*)

⊙ В немецкой статье это примечание следует к числу 4,7, которое фигурирует на *стр. 153* в основном томе. (*Стр. 154*)

К стр. 202. Здесь в переводе опять перестановка слов: вместо «будет кипеть около 160° и будет иметь уд. вес 0.96», как было в рукописи стоит «будет кипеть при 160° и будеть иметь уд. вес около 0,96». (*Стр. 155*)

К стр. 206. Менделеев имеет в виду прежде всего следующие работы: У. Праут. Об отношениях между удельными весами тел в газообразном состоянии и весами их атомов (1815 г.); его же, исправление ошибки в статье «Об отношении между удельными весами тел в их газообразном состоянии и весами их атомов» (1816 г.); Ж. С. Стас. Исследование о взаимных отношениях между атомными весами (1860 г.); Ш. Мариньяк. Комментарии к статье Ж. С. Стаса «Исследования о взаимных отношениях между атомными весами». Эти статьи были перепечатаны в Успехах химии, т. IX, вып. 2—3, 1940, стр. 285—303. Кроме того, в 1865 г. Стас опубликовал работу «Новые исследования о законах химических пропорций, об атомных весах и их взаимных отношениях», в которой продолжал обосновывать мысль о невозможности примирить опытно доказанную дробность значений атомных весов с гипотезой Праута.

О гипотезе Праута и о работах Стаса и Мариньяка по ее проверке Менделеев писал в **ст. 13** (*стр. 219* в основном томе), **доб. 2c** (там же, *стр. 392*), **доб. 1d** (там же, *стр. 410*), **доб. 4f** (там же, *стр 451—452*), **доб. 6n** (*стр. 241—245* в настоящем томе) и др. (*Стр. 157*)

К стр. 207. Здесь Менделеев сформулировал предвидения, относящиеся к области будущей ядерной физики (ср. **доб. 2b**). Комментарием к этому месту может служить статья «Критика Д, И. Менделеевым механистического принципа аддитивности в химии» (Успехи химии, т. XXI, вып. 8, 1952, стр. 969—987). (*Стр. 158*)

К стр. 209. Приведенный в примечании к этому месту (*стр. 705* в основном томе) отрывок представляет интерес потому, что здесь сформулирована в применении к периодическому закону идея о двух видах скачков (качественных изменений), вызванных количественными изменениями атомного веса: а) протекающих резко, как переход от 1 к 2 и т. д. и б) протекающих постепенно, где малое изменение атомного веса влечет за собою не резкое, а соответственно незначительное изменение в. значении данного свойства. Первую функцию Менделеев обозначает через φ, вторую — через φ_1. (*Стр. 159*)

К стр. 210. На полях страницы своего оттиска автор сделал приписку, касающуюся атомного веса теллура при допущении, что в Te есть примесь (7%) экателлура: «7% 1-го аналога Te или Ekatell = 173». Эта запись свя-

зана с расчетом, произведенном на табл. II (см. в основном томе прим. **к стр. 151**). Позднее, в 1895 г., Менделеев вернулся к мысли, что аномалия в атомном весе Те (у Те он больше, чем у йода) обусловлена примесью к Те какого-то более тяжелого элемента, очень близкого по свойствам к Те (**ст. 13**, *стр. 229* в основном томе, прим.). (*Стр. 161*)

К стр. 221. Комментариями к разделу 6 **ст. 7** могут служить: а) переписка Менделеева с Эрленмейером осенью 1871 г. по поводу всей **ст. 7** и ее раздела 6 в особенности (Научный архив, т. I, стр. 703—708 и прим. на стр. 709—722); б) два черновых наброска, написанных, по-видимому, в середине или во второй половине 1871 г.: «Опыт теории постоянства химических форм» и заметка по поводу форм соединений и гомологизации (там же, стр. 675—677); в) «Лекции органической химии», читанные Д. И. Менделеевым в Технологическом институте в 1868 г. (**доб. 2n** и т. XV, стр. 333—398); г) представление в Совет СПб. университета, касающееся А. М. Бутлерова (т. XV, стр. 295—297).

В разделе 6 **ст. 7** с особой ясностью отражено развитие Менделеевым теории о пределе химических соединений, выдвинутой им еще в 1861 г. (**доб. 4j** и **доб. 4k**); эту теорию Менделеев впервые связал с периодическим законом в октябре 1869 г. (**ст. 4**). Дальнейшим развитием этих идей является чтение в Королевском обществе в 1889 г. (**доб. 1h**).

Распространенное мнение, будто Менделеев был принципильным противником теории химического строения Бутлерова, является ошибочным. Менделеев был противником упрощенных, грубо-механических представлений о жестких, неподвижных связях между атомами, наподобие механических стержней, на которые якобы «надеваются» атомы. Такое неверное представление о валентности (или атомности) элементов вытекало из односторонней теории типов и вело к признанию постоянства валентности (Кекуле). В противовес таким чисто статическим воззрениям Менделеев развивает динамические воззрения, настаивая на переменной валентности у элементов. Эти взгляды, равно как и неоднократное подчеркивание Менделеевым неаддитивности свойств целого (соединения, молекулы) по отношению к свойствам его составных частей, обусловленной наличием взаимного влияния атомов, входящих в молекулу, сближают взгляды Менделеева со взглядами Бутлерова по самым коренным вопросам теоретической химии. Поэтому было бы неправильно на основании отдельных высказываний Менделеева, направленных против учения об атомности, делать поспешный вывод, что будто бы он был принципиальным противником теории химического строения. Сам себя он считал, как об этом и писал Эрленмейеру, скорее, сторонником, чем противником этой теории (см. Научный архив, т. I, стр. 706). (*Стр. 161*)

К стр. 217. Здесь Менделеев, в противовес идее о цепеобразном соеди-

нении атомов кислорода в окислах многовалентных элементов, выдвигает идею о центральном атоме окисленного элемента, который непосредственно связан со всеми атомами кислорода, входящими в молекулу окисла. В применении к молекулярным (комплексным) соединениям эта идея явилась предвосхищением современных представлений о строении комплексных соединений (см. **доб. 2l** и соответствующие разделы 2-й части 1-го издания «Основ химии»). (*Стр. 165*)

К стр. 220. Здесь автор развивает свои взгляды на аналогию между соединениями C и Si, которые он выдвинул еще в 1856 г. (**доб. 2k**). Данные для соответствующей таблички, приведенной на этой странице, Менделеев взял из различных своих записей, в частности сделанных в его рабочей тетради (Научный архив, т. I, стр. 569 и 584) и особенно на отдельном листочке бумаги, который вклеен в т. 1002 его личной библиотеки (там же, стр. 524). (*Стр. 168*)

⊙⊙ По поводу статьи о молекулярных соединениях, о которой говорится в прим.*, см. **доб. 2l**. (*Стр. 168*)

К стр. 221. О полимеризации, упомянутой в прим.* см. **доб. 2m**. (*Стр. 169*)

К стр. 222. Здесь высказана идея о связи между химическим принципом замещения и механическим принципом равенства действия противодействию. Позднее эта идея получает у Менделеева развитие в сообщении «О законе замещения» (**доб. 2i**) и особенно в Лондонском чтении в Королевском институте (**доб. 1h**). (*Стр. 169*)

К стр. 225. В печатной статье это примечание перенесено в текст. См. **доб. 2l** (*Стр. 172*)

К стр. 227. Здесь, как в ряде других мест **ст. 7**, переводчик переносит отдельные слова и целые выражения из одной фразы в другую, предшествующую ей или же следующую за ней. Так, в предыдущей фразе он ставит вместо слов: «их должно изучать и обобщать» другой текст, перенесенный из данной фразы, а именно: «они заслуживают такого же точного сравнительного изучения»; в соответствии с этим он опускает из данной фразы слова: «надежный путь сравнительного изучения, какого я старался держаться» и заменяет их кратким выражением: «принятое выше надежное направление». (*Стр. 174*)

⊙⊙ Здесь в своем оттиске **ст. 7** после слов: «скорее приведет нас к той цели, какую стремятся достичь химики» автор сделал приписку: «чем при спорах о конститу{ции}, составляющей главнейш{ее} сод{ержание} ныне{шних} хим{ических} теор{ий}». (*Стр. 174*)

К статье 8

Главное в **ст.** 8 состоит в том, чтобы провести различие между перекисями и высшими солеобразующими окислами, подойдя к разграничению обоих понятий с позиций периодического закона.

В архивных материалах Менделеева был обнаружен черновой набросок первой части **ст.** 8 (Научный архив, т. I, стр. 559—560).

Со **ст.** 8 связано позднейшее сообщение Менделеева о надсерной кислоте Бертло (см. **доб. 2i**).

К статье 9

По своему содержанию и общему характеру **ст.** 9 фактически примыкает к трудам, относящимся уже к следующему этапу работы Менделеева над периодическим законом, в центре которого стояла задача опытной проверки этого закона и утверждения его в науке. По-видимому, первоначально **ст.** 9 была написана как дополнение в какой-то другой работе, ибо началась словами P. S. (post scriptum).

Комментарием к ней могут служить примечания на стр. 699—700 в т. I Научного архива.

ⓞ На полях своего личного экземпляра Jahresbericht против этих данных Менделеев записал: «Это извлеч{ение} ошибочно». (*Стр. 183*)

К статье 10

Раммельсберг — крупный немецкий минеролог, химик-аналитик, специалист по редким металлам. С его мнением считались тогдашние химики, а потому его отрицательное отношение к взглядам Менделеева на церий и явное непонимание значения периодического закона могло оказать неблагоприятное влияние на химиков, затормозив признание этого закона и утверждение его в науке. Это обстоятельство вынудило Менделеева выступить с ответной статьей. При этом Менделеев применил интересную, весьма выигрышную в научной полемике тактику: он взялся доказать и блестяще доказал, что все доводы его противника *против* периодического закона и вытекающих на него следствий на деле, при правильном их истолковании, превращаются в доводы *за* этот закон и что на практике они подтверждают (а отнюдь не опровергают) выводимые из периодического закона следствия; в том числе они подтверждают необходимость принятия измененного атомного веса церия (Ce = 140) вместо прежнего (Ce = 92), на котором настаивал Раммельсберг. Тем самым авторитет Раммельсберга, который мог быть использован во вред периодическому закону, помимо воли самого Раммельс-

берга обращался в пользу этого закона. Так блестяще Менделеев начал новый этап в разработке открытого им закона — этап его утверждения в науке и превращения в проверенную на практике истину.

В немецкой статье подзаголовки гласят: «Возражение Д. Менделеева» (сделана сноска на статью Раммельсберга). «Поступило 19 апреля 1873».

К стр. 120. Здесь в примечании в русской статье была опечатка (стояло: «высшую ступень окисления»). (*Стр. 185*)

⊙⊙ Прим.* См. **ст. 7**, *стр. 114* и *144—145* в основном томе. (*Стр. 186*)

К стр. 121. После слова «оранжевой» в немецком переводе вставлено в скобках слово «шестичленной». По-видимому, здесь имеется в виду формула Ce^5O^6 (с 6-ью O), принимаемая Раммельсбергом. В нем. переводе опечатка: вм. Ce^5O^6 стоит Ce^5O^3. (*Стр. 186*)

К стр. 124. В немецкой статье это прим.** разделено на два, причем в новой редакции второе примечание гласит:

«Согласие моей формулы с данными Раммельсберга еще более возрастает, если принять Ce = 140‹, что по периодическому закону лучше соответствует ему, чем 138› (Lieb. Ann. Supp. VIII — 187, ‹табл. 1 и 2›), ибо тогда вычисляется: 19,5 Am^2O, 50,0 = SO^3, 21,5 CeO^2 и 9,0 H^2O, средняя погрешность = ±0,18. ‹Я предполагаю, что способность этой соли хорошо кристаллизоваться послужит удобным средством для того, чтобы получить чистый церий и определить его атомный вес›». (*Стр. 191*)

К стр. 125. В немецкой статье формула $Ce^2O^2X^4$ опущена. (*Стр. 192*)

К стр. 126. В немецкой статье эта фраза поставлена двумя абзацами ниже. (*Стр. 193*)

⊙⊙ В немецком переводе здесь сделана ссылка на Liebig's Annalen, Suppl. VIII—189. (*Стр. 193*)

К стр. 127. Отмеченное место со слов: «Изобразив окись церия. . .» и до слов: «. . . кристаллизацией не разделяются» в немецкой статье, помещенной в Анналах Либиха, изменено следующим образом (в угловых скобках, как и ранее, поставлены добавления, сделанные при переводе):

«Изобразив окись церия Ce^2O^4, мы увидим ее сходство с магнитною окисью Fe^2O^4; ‹той же правильной кристаллической формой обладают также Cu^2O, MgO, NiO; все же нет основания этим последним окисям придавать формулу магнитной окиси;› изобразив $Di^2 (SO^4)^3\ 8H^2O$ и $Cd^3(SO^4)^3\ 8H^2O$, опять увидим ‹то же› сходство, ‹как между Ce^2O^4 и Fe^3O^4. В ромбоэдрической системе плоскость основания наклонена к пирамиде у Al^2O_3 под углом 118°49′, у ZnO — под углом 118°7′; несмотря на это, никто не сомневался в формулах этих окисей.› И кто же может поручиться за то, что

окись церия действительно имеет частичный вес CeO^2, а не Ce^nO^{2n}? Если $CaCO^3$ и K^2ZrF^6 изоморфны, причем эквивалентные количества Ca—K^2 и O^3—Fe^6 заместили друг друга, то почему же не быть изоморфизму между эквивалентными количествами Di^2 и Cd^3, ибо оба отвечают H^6? Ce^2 в CeO^2 также эквивалентны Fe^3 в Fe^3O^4. Сверх того, правильная кристаллическая форма для окиси церия недостаточно хорошо доказана (Норденшильдом), а в составе сернодидимовой соли ‹,вплоть до последнего исследования Мариньяка (Archiv de Sc. phys. et nat., 1873, март), › есть повод сомневаться еще и ныне (см. Zschiesche. J. f. pr. Ch., 107—77). ‹Ныне доказано, что если Ce и Di с $^8/_3$ воды не изоморфны, а соли Ce и La с 3 воды — изоморфны.› Далее Раммельсберг утверждает, что «изоморфизм трех церитовых металлов несомненен». Это неправильно ‹было и до вышеназванного исследования Мариньяка›, ибо, наоборот, такой изоморфизм ни разу порядочно не доказан. ‹Раньше, пожалуй, имелось основание так предполагать, но теперь это потеряло свое значение. Бунзен, Гольцман, Раммельсберг› заметили, что двойные азотные соли магнезии — и других — и церитов кристаллизацией не разделяются». (*Стр. 195*)

⊙⊙ В немецкой статье от прим.* оставлена первая фраза (*Стр. 195*)

К стр. 128. После перечисления окислов Ce, La и Di в немецкой статье идет вставка:

‹«Упомянутые выше последние исследования Мариньяка, появившиеся после статьи Раммельсберга, дают основание утверждать, что закись церия действительно изоморфна с окисями лантана и дидима, т. е. что соответствующие соли последних, в особенности сложные двойные соединения, имеют эквивалентный состав и часто выступают в совпадающих кристаллических формах, хотя в более простых солях изоморфизм не всегда имеет место. К сожалению, Мариньяк не попытался получить смешанные кристаллы, которые дают единственно надежную гарантию полного изоморфизма. То обстоятельство, что соответствующие соли соединяются с равными массами кристаллической воды и других солей ($PtCl^4$, NH^4NO^3), еще не доказывает полного изоморфизма; ведь в этом отношении могут быть сходными соли окисей, обладающие очень различным составом. Так, например, нитраты $Al(NO^3)^3$, $Cr(NO^3)^3$, $Fe(NO^3)^3$, так же как $Mn(NO^3)^2$, $Mg(NO^3)^2$, $Co(NO^3)^3$, $UrO^2(NO^3)^2$, содержат эквивалентные массы воды, а именно $3H^2O$ на каждый {радикал} NO^3. Ныне неизвестно, сохраняется ли при этом кристаллическая форма или нет; есть некоторое основание предполагать, что изоморфизм может иметь место при различном составе окисей и одинаковом содержании кристаллической воды, ибо, как показано выше, массы, имеющие разный состав, но эквивалентные между собой, часто бывают изоморфными.

Изоморфизм, как следует предполагать, обусловливается не только эквивалентным составом, но также и химическим характером содержимых окисей. Так, соответствующие соли ZnO и Al^2O^3 могут быть изоморфными между собой, ибо окиси эти, несмотря на неодинаковый состав, ведут себя химически одинаково в своих реакциях. Такое отношение проявляется у закиси церия, у окисей дидима и лантана, поэтому и у последних мыслим изоморфизм, несмотря на неодинаковый состав. Кроме того, в упомянутых исследованиях Мариньяка приводятся относительно состава двойных солей новые данные, которые показывают, что церитовые металлы дают соединения иного рода, чем остальные известные окиси RO; так, например, двойные платиновые соли содержат $3PtCl^4$ на 4RCl и 36 воды, а не $PtCl^4RCl^2$ и от 6 до 8 воды. Эти факты можно будет только тогда правильно понять, когда станет известен подробнее состав двойных платиновых солей таких окисей, как Al^2O^3, Fe^2O^3, ZrO^2 и им подобных. Для того чтобы в церитовой окиси усмотреть особую, самостоятельную группу оснований, имеющих отчетливо иной, чем RO, состав, достаточно напомнить, что все три церитовых металла легко дают двойные соли с азотнокислыми щелочами, на что неспособны, как я имел возможность убедиться в моих самым различным путем поставленных опытах, ни MgO, ни Al^2O^3, ни CoO ни ZnO*. Поныне из форм R^2O^3 и RO^2 хорошо известны только окиси со слабым основанием; если, однако, принять для церитовых металлов, в соответствии с периодическим законом, предложенные мною атомные веса, то следует ожидать для них в случае приведенных выше формул отчетливо выраженных оснований. Особенный интерес имело бы в этом отношении сравнительное изучение ThO^2 и окисей In^2O^3, Tl^2O^3 как единственно известных, имеющих ясно выраженное основание высших окисей, изоморфизм которых не изучен.

Вместе с тем я должен отметить, что периодическая система, отводя церию определенное место, дает в отношении лантана и дидима повод для некоторых сомнений. Другими словами, она оставляет вне сомнений состав Ce^2O^3, CeO^2 и делает вполне вероятным, что окиси La и Di составлены так же, как Ce^2O^3 и CeO^2; однако нельзя с полной уверенностью утверждать, какая окись соответствует Ce^2O^3 и какая имеет состав, аналогичный CeO^2, т. к. определения эквивалентных весов Di и La приводят к сомнениям, которые могут быть устранены только дальнейшими исследованиями».› (*Стр. 196*)

К стр. 129. Пункт 6 выводов в немецкой статье сформулирован так: «6) Так как состав двойных солей церитовых металлов обнаруживает своеобразие, и никаких смешанных солей их как между собою, так и с RO = солями не наблюдается, то их изоморфизм с RO сомнителен». (*Стр. 197*)

К стр. 130. В немецкой статье стоит «март 1873». (*Стр. 197*)

* Только TiO^2 и UrO^3 дали мне такую двойную соль. (*Прим. автора*).

К статье 11

Об открытии галлия Менделеев впервые узнал, по-видимому, из корреспонденции, подписанной Ф. де-Клермоном, которая была прислана из Парижа в октябре 1875 г. и опубликована в ЖРХОиФО, т. VII, вып. 8, 1875, ч. химич., отд. 2, стр. 405, где был помещен реферат сообщения самого Менделеева об этом открытии (см. доб. 1i). Корреспонденция де-Клермона (в части открытия галлия) гласила:

[400] «Отчет о заседаниях Парижской Академии Наук и Парижского Химического Общества. (Корреспонденции из Парижа 3/15 октября 1875 г.)

[405] *Заседание Академии Наук 8/20 сентября. Лекок де-Буабодран* открыл новый металл в цинковой обманке из Пиерфита (Pierrefitte, Pyrénées), который предлагает назвать галлием. Данные, приводимые автором для его характеристики, состоят в следующем:

Окись или, может быть, основная соль осаждается цинком в растворе, заключающем хлористые металлы и сернокислые соли. Раствор хлористого металла осаждается от прибавления в небольшом количестве аммиака; при этом в присутствии хлористого цинка галлий находится в первых порциях осадка. Окись растворима в избытке аммиака. Сернистый аммоний осаждает раствор соли нового металла, в избытке сернистого аммония нет растворения; в присутствии цинка при этом галлий находится также в первых порциях осадка. Сернистое соединение, как кажется, белого цвета. Сероводород осаждает соли в присутствии уксусноаммиачной соли и свободной уксусной кислоты, в присутствии хлористоводородной кислоты нет осаждения. Окись галлия растворяется подробно окиси цинка в углеаммиачной соли. Автор не отделил еще галлия от цинка, не имея достаточного материала. Раствор хлористого цинка, в котором концентрировано было все количество хлористого галлия, дает, при проскакивании электрической искры, спектр, состоящий главным образом из узкой фиолетовой линии; длина волны приблизительно 417; при 404 есть другая слабая линия. Фиолетовую линию можно получить также, употребляя пламя газовой горелки, причем, однако, линия слабее, чем при употреблении искры. Соли галлия легко осаждаются углебариевой солью. При выпариваниях не замечено потери от улетучивания хлористого металла. При нагревании водного хлористого цинка и нового металла он концентрируется в последних порциях хлорокиси. . .»

После открытия галлия Лекок де-Буабодраном для Менделеева возникла необходимость выступить по этому поводу в печати, причем именно во французской печати, поскольку новый элемент был открыт во Франции.

Сообщение Лекок де-Буабодрана называлось «Химический и спектроскопический характер нового металла, галлия, открытого в цинковой обманке

из рудника Пьерфит, в долине Аржелес (Пиренеи)»; оно было опубликовано 20 сентября 1875 г. (н. ст.). В своем сообщении Лекок де-Буабодран писал:

«Третьего дня, в пятницу 27 августа 1875 г., между 3 и 4 часами вечера, я обнаружил признаки вероятного существования нового простого тела в продуктах химического исследования цинковой обманки из рудника Пьерфит в долине Аржелес (Пиренеи).

Вот те данные, которые я смог до сих пор собрать:

1) Окись (или, быть может, основная соль) постепенно осаждается металлическим цинком из раствора, содержащего хлориды и сульфаты. Мало вероятно, что цинком выделяется сам металл как таковой.

2) Хлорид осаждается незначительным количеством аммиака. Из смеси, содержащий избыток хлорида цинка, новое тело осаждается раньше цинка в том случае, когда обрабатывают жидкость аммиаком в недостаточном количестве. . .

3) Окись растворима в избытке аммиака.

4) Соли осаждаются сернистым аммонием, избыток которого, по-видимому, не растворяет вновь заметным образом получившийся сульфид.

5) Соли осаждаются сероводородом в присутствии ацетата аммония и большого количества свободной уксусной кислоты. В присутствии цинка новое тело концентрируется в первых сернистых осадках. . .

6) Соли не осаждаются сероводородом из растворов, слабо подкисленных соляной кислотой.

7) Окись растворяется в избытке углекислого аммония одновременно с цинком.

8) То исключительно малое количество вещества, которым я располагаю, не позволило мне отделить новое тело от избытка цинка, который является его спутником. Те несколько капель хлористого цинка, в которых я сгустил новое вещество, дают, под действием электрической искры *, спектр, состоящий главным образом из одной фиолетовой узкой, ясно видимой полосы, помещенной около 417 на шкале длин волн. Я заметил также очень слабую полосу около 404.

Я продолжаю это исследование и надеюсь, что смогу через несколько дней получить несколько больше сырья для того чтобы определить реакции нового вещества».

Дополнительная заметка, представленная Лекок де-Буабодраном, содержала следующие сведения:

---

* Употребляя маленькие трубочки, описанные в моей работе Spectres lumineux, стр. 15 (*Прим. Лекок де-Буабодрана*).

«Опыты, которые я произвел начиная с 29 августа, подтверждают мою мысль, что наблюдаемое тело должно рассматриваться как новый элемент, которому я предлагаю дать название *галлий*.

9) Сульфид действительно нерастворим в избытке сернистого аммония.

10). Несмотря на то, что количество вещества, которым я располагаю, еще очень незначительно, я получил хлорид в состоянии такой концентрации, что полоса 417 получается уже достаточно яркой под действием индукционной искры.

11). Хлорид дает полосу 417 в газовом пламени, но здесь она более слабая, чем в случае искры, действующей на раствор.

12). Соли легко осаждаются на холоду углекислым барием.

13). В смеси с большим избытком хлорида цинка новое тело осаждается сернистым аммонием вместе с первыми порциями сернистого цинка.

14). Повторные выпаривания с большим избытком царской водки, по-видимому, не вызывают никаких потерь вследствие улетучивания хлорида.

15). Сульфид, как мне кажется, должен быть белым, как и сульфид цинка. Этот пункт должен выясниться после полной очистки вещества. . .

17). Спектр с искрой средней длины более ярок, чем с искрой очень короткой». (Comptes rendus, т. 81, 1875, стр. 493—495).

Свойства галлия, способы его обнаружения и выделения, описанные Лекок де-Буабодраном, давали полное основание предполагать, что галлий — это предсказанный Менделеевым экаалюминий.

Ст. 11 написана в духе общего направления работ Менделеева, касающихся периодического закона и выполненных после 1871 г. Это — стремление утвердить данный закон в науке, превратить его в общепринятую, проверенную на опыте истину. В соответствии с этим свою Заметку (**ст. 11**) Менделеев делит на три части. В первой приводится периодическая система элементов; во второй перечисляются те факты, которые еще до 1875 г. на опыте подтвердили правильность следствий, выведенных из периодического закона и касающихся изменений в атомных весах восьми элементов (раздел 5 **ст. 7**); в третьей части рассматриваются следствия, выведенные из того же закона и касающиеся свойств еще не открытых элементов (раздел 4 **ст. 7**). При этом Менделеев разбирает не только те свойства, которые уже обнаружены у галлия, но и те, которые у него должны еще обнаружиться, если в действительности окажется, что галлий есть экаалюминий. Тем самым Менделеев указывал путь для экспериментального исследования, путь дальнейшей опытной проверки, более глубокой и всесторонней, тех следствий, которые вытекали из периодического закона. В случае подтверждения этих новых, еще не проверенных теоретических предсказаний, касающихся уже открытого, но еще слабо изученного элемента (галлия), периодический закон получил бы

еще более прочное обоснование, что вызвало бы у химиков сразу же уверенность в справедливости этого закона. В этой же связи в конце Заметки (ст. 11) высказывается надежда на скорое открытие экасилиция и делается указание экспериментаторам (химикам-аналитикам), где в природе надо искать этот не открытый еще элемент.

Особенно большое значение имело подтверждение предвидения того, каким способом будет открыт экаалюминий (**ст. 6**, *стр. 92—93* в основном томе). Такое предвидение касалось уже не столько свойств самого объекта, но и возможного пути его познания субъектом, т. е. проблем теоретико-познавательного значения. Могучая сила теоретического мышления Менделеева и его научного предвидения с исключительной ясностью проявилась в том, что Менделееву удалось наперед установить, какой именно стороной (еще не познанной человеком) неоткрытый объект впервые окажет воздействие на наши ограны чувств.

Подтверждение предвидений Менделеева, благодаря открытию галлия, произвело исключительно сильное впечатление на весь ученый мир. Историю этого открытия подробно изложили в своем «Подробном учебнике химии» Роско и Шорлеммер («Ausführliches Lehrbuch der Chemie», т. II, 1879, стр. 823—828). Из указанного учебника об этом открытии узнал Ф. Энгельс и осветил его философское значение с точки зрения диалектического материализма (см. Ф. Энгельс. Диалектика природы, 1953, стр. 42—43).

Отклик на **ст. 11** был помещен в Chemisches Zentralblatt, № 52, 1875, стр. 817—819.

Комментарием к **ст. 11** могут служить: а) публикация подготовительного текста французского перевода этой **ст. 11**, написанного рукою Менделеева (рукопись была расшифрована М. Д. Менделеевой-Кузьминой и напечатана в журнале «Вопросы философии», № 2, 1950, стр. 260—263); б) вступительная статья к указанной публикации «Великий научный подвиг Д. И. Менделеева» (тот же журнал, стр. 243—259).

К стр. 969. Упоминание о **ст. 7** в примечании обратило на нее внимание французских химиков; **ст. 7** вскоре была преведена с немецкого на французский (см. **доб. 2с**). (*Стр. 198*)

⊙ Таблица элементов 1875 г. несколько отличается от предыдущей (по времени) таблицы 1873 г., помещенной в изд. 2 «Основ химии» (**доб. 2а**). Наиболее существенные изменения таковы: 1) опущены все предполагаемые значения атомных весов у неизвестных элементов, кроме пяти: ?44; 68?; 72?; ?100 и ?190; 2) вместо прежнего ряда Os = 193 (199?), Ir = 195 (198?), Pt = 197, Au = 197 стоит: Os 195, Ir 197, Pt 198, Au 199; 3) опущены стоявшие прежде в скобках под знаком вопроса атомные веса у Ti (50?), Te (128?) и Ce (138?); 4) опущены вопросительные знаки, стоявшие около

атомных весов Yt 88, Di 138, Er 178 и La 180; 5) перед Di и La поставлены вопросительные знаки, которых не было здесь прежде; 6) атомные веса у Be, Al и Cl округлены до целых единиц.

Таблица 1875 г. сходна с таблицей 1877 г. (**доб. 3а**). (*Стр. 199*)

К стр. 970. *Клеве* принадлежал к числу химиков-аналитиков узко эмпирического направления. Произведенный им пересчет атомных весов церитовых и гадолинитовых металлов с изменением формул состава их окислов с RO на R^2O^3 основывался отнюдь не на теоретических соображениях, вытекавших из периодического закона. Его соотечественник Сванте Аррениус впоследствии вспоминал: «Хотя в лице проф. Клеве мы приобрели вполне современного химика, однако я никогда не слышал от него с кафедры ни единого слова о Менделеевской схеме, а ведь ей было уже больше десяти лет. Студенты кое-что о ней говорили» (S. Arrenius. Aus meiner Jungendzeit, Leipzig, 1913, стр. 1). (*Стр. 200*)

⊙⊙ **В ст. 11** автор дополнил свои ранее опубликованные предсказания свойств экаалюминия (El), сделанные в 1870—1871 гг. (**ст. 6** в основном томе, *стр. 92—93* и **ст. 7**, *стр. 153*, там же), новыми, также выведенными из периодического закона: 1) о большей летучести $ElCl^3$, чем $ZnCl^2$; 2) об осаждаемости El^2S^3 сероводородом; 3) о том, что металл El будет легкоплавким и почти нелетучим; 4) что он не будет окисляться на воздухе, а в накаленном состоянии будет разлагать воду; 5) о составе квасцов $ElK(SO^4)^2\ 12H^2O$, которые дает El; 6) о растворимости El^2O^3 в сильных кислотах, а ее аморфного гидрата — в кислотах; 7) о способности El^2O^3 осаждаться карбонатом бария; 8) кроме того, Менделеев уточнил значение ожидавшегося удельного веса металлического El, указав, что плотность его окажется 5,9 (в **ст. 6** и **7** указывалось, что удельный вес El в металлическом состоянии будет близок к 6,0).

После опубликования Заметки Менделеева (**ст. 11**) в очередном выпуске Отчетов Парижской академии наук от 6 декабря 1875 г. появилось новое сообщение Лекок де-Буабодрана «О некоторых свойствах галлия» (C. R., т. 81, 1875, стр. 1100—1105). Здесь указывается, что «если прибавить уксусной кислоты к аммиачному раствору сульфатов или хлоридов галлия и Zn, то почти весь галлий отделяется в форме белого осадка желатинообразных хлопьев». Таким образом, оказалось, что гидрат окиси галлия имеет аморфный характер, как это и предвидел Менделеев.

На очищенном препарате галлия Лекок де-Буабодран вновь подтвердил, что из растворов солей галлия гидрат окиси галлия осаждается аммиаком и растворяется затем в избытке аммиака, а также, что из аммиачного раствора он вновь выделяется при действии сильно разбавленной уксусной

кислоты. Подтвердилось и другое предсказание Менделеева. «Я получил соль, — писал Лекок де-Буабодран, — которая, как я полагаю, есть аммиачные квасцы галлия... Эти квасцы очень легко кристаллизуются в кубах и октаэдрах, имеющих точно такой вид, как у обычных квасцов; их испаренный под микроскопом раствор проявляет также характерные для известных квасцов признаки».

Далее подтверждением предвидений Менделеева явилось то, что галлий заметно не окисляется при промывании холодной или кипящей водой и при сушке на воздухе и что характер полученных квасцов дает основание приписать окиси галлия ту же химическую формулу, как и для окиси алюминия. «Окись галлия, таким образом, пишется Ga^2O^3». Это значит, что галлий является элементом трехвалентным и входит в одну группу с алюминием.

В заключение своего второго сообщения Лекок де-Буабодран пишет, что в момент отсылки этого сообщения в Академию наук он получил ее Отчеты «с очень интересной статьей г-на Менделеева относительно классификации простых тел и, в частности, — Ga».

В следующем (третьем по счету) сообщении Лекок де-Буабодрана «О спектре галлия», опубликованном 10 января 1876 г. (тот же журнал, т. 82, 1876, стр. 168), не содержалось новых сведений о галлии. Пока такие точно измеримые физические свойства, как удельный и атомный веса, оставались невыясненными, нельзя еще было с полной уверенностью считать, что идентичность Ga и El доказана окончательно.

В сообщении Лекок де-Буабодрана, опубликованном 1 мая 1876 г. под заглавием «Новые исследования галлия» (там же, стр. 1036—1039), содержались новые доказательства правоты предвидений Менделеева. «Чистый галлий, — сообщал Лекок де-Буабодран, — плавится около 29,5°; поэтому он тает, как только его берут пальцами; он очень легко сохраняется в жидком состоянии, и этим объясняется, каким образом смог остаться его шарик жидким в течение недель при температурах, снижающихся иногда почти до нуля», не теряя при этом своего металлического блеска, то есть не окисляясь. Далее указывалось, что, «будучи накален докрасна в присутствии воздуха, галлий окисляется только очень поверхностно и не улетучивается» и что в действительности «растворимость окисла галлия в аммиаке невелика».

Но дальше получалось явное противоречие между тем, что предсказывал Менделеев относительно удельного веса экаалюминия, и тем, что на опыте обнаружил Лекок де-Буабодран у галлия.

В сообщении от 1 мая 1876 г. говорилось:

«Плотность металла (определенная приблизительно на образце, весившем 64 миллиграмма) равна 4,7 при 15° относительно воды при 15°. Среднее

плотностей алюминия и индия составляет 4,8 при нуле *. Таким образом, плотность подтверждает теоретические предсказания, в то время как исключительная плавкость есть факт совершенно неожиданный».

Здесь под «теоретическими предсказаниями» Лекок де-Буабодран подразумевает отнюдь не предсказания, сделанные Менделеевым на основе периодической системы элементов, а свое собственное предположение, что плотность галлия должна быть попросту среднеарифметической величиной между значениями плотностей Al и In, поскольку Ga образует с ними общую «естественную группу».

Так как удельный вес цинка равен 7,1, то примесь цинка должна была бы вызвать некоторое повышение действительного удельного веса галлия. Поэтому после должной очистки следовало бы ожидать лишь еще большего понижения найденного значения, но во всяком случае не его повышения.

Менделеев указал, что источником вероятной ошибки в определениях Лекок де-Буабодрана могла быть примесь натрия, с помощью которого получался металлический галлий. Так как у Na удельный вес очень мал (0,98), то даже незначительная примесь Na к Ga должна вызывать уменьшение удельного веса Ga, найденного эмпирически.

В новом сообщении Лекок де-Буабодрана, опубликованном в выпуске тех же Отчетов от 18 сентября 1876 г. (C. R., т. 83, стр. 611—613), говорится, что очищенный металл (Ga) обладает точкой плавления 30,15° и что первоначально найденное значение его плотности (4,7) оказалось неверным. Указав на то, что «расчеты, произведенные г. Менделеевым для гипотетического тела, которое, по-видимому, соответствует галлию (по крайней мере соответствует некоторым его свойствам), приводили к числу 5,9», Лекок де-Буабодран пишет, что, улучшив технику эксперимента, он «. . . получил более высокие плотности, но все-таки варьирующие от 5,5 до 6,2 до тех пор, пока вес образцов не превышал несколько сантиграммов.

Теперь я только что проделал опыт с 58 сантиграммами галлия, полученными соединением шести образцов. . .

Плотность при +23° (относительно воды при +23°)

1-й опыт	5,90
2-й опыт	5,97
Среднее	5,935.

---

* Это ошибка. По данным того времени, удельный вес Al = 2,67, а In = 7,42, откуда среднее составит 5,045. — *Ред.*

Тот же галлий был продержан в течение получаса при 60—70 градусах в азотной кислоте, разбавленной равным объемом воды, промыт, достаточно сильно нагрет и превращен в твердое тело в сухом воздухе.

Плотность при +24,45° (относительно воды при 24,45°) = 5,956.

Я полагаю, что нет нужды настаивать на исключительной важности подтверждения теоретических взглядов г. Менделеева относительно плотности нового элемента».

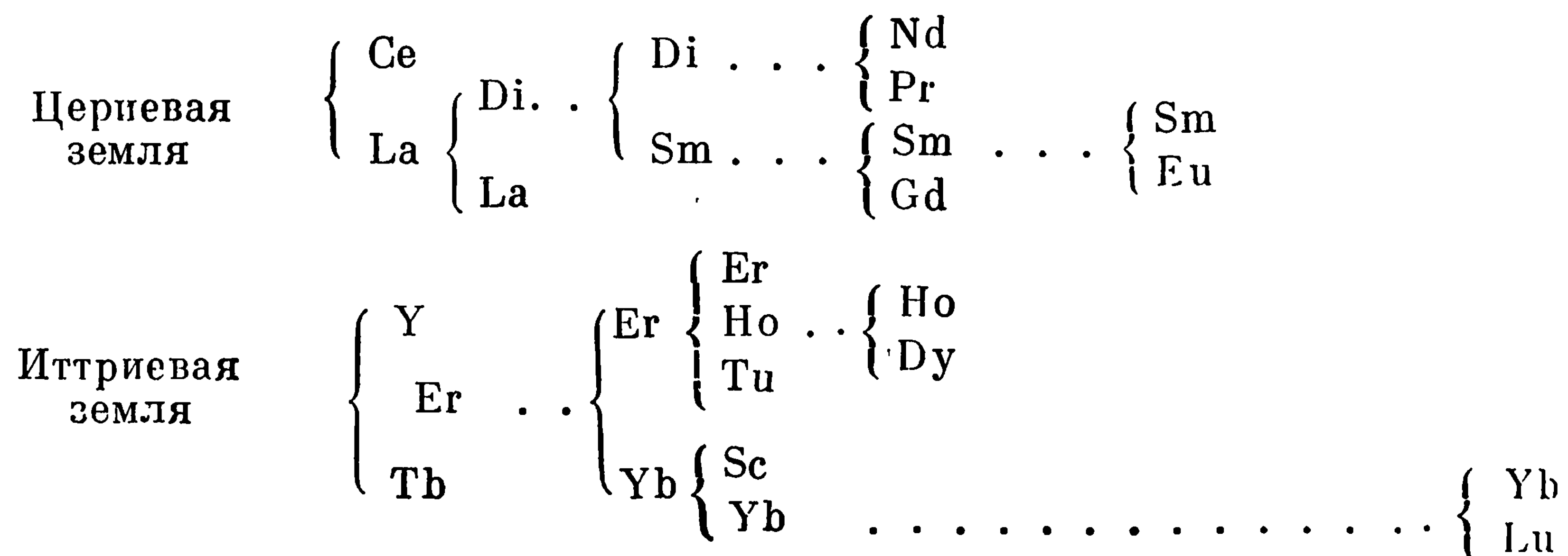
Атомный вес галлия был определен позднее (Ga = 69,8); ссылка на это определение сделана впервые в изд. 4 «Основ химии» (стр. 746). В их изд. 6 (стр. 456) значится: Ga = 69,9 и в скобках указано, что определение произвел Boisbaudran. (*Стр. 201*)

К статье 12

Скандий явился следующим (после галлия) элементом из числа тех, свойства которых были наперед выведены Менделеевым на основании периодического закона. Хотя **в доб. 3с** (*стр. 406* основного тома) Sc был уже включен, но никаких пояснений, кроме ссылки на Клеве, там не было сделано. Впервые открытие Sc разбирается в **ст. 12**. Отзыв на **ст. 12** см в Chemisches Zentralblatt, № 47, 1882, стр. 744.

Последовательное разделение смесей редкоземельных элементов, в число которых входили также и другие элементы соответствующей подгруппы (Sc и Y), можно представить в виде следующей схемы. (Здесь фигурными скобками охватываются элементы, выделенные из их смесей, которые до тех пор принимались за отдельные элементы).

1794—1803 гг. 1839—1843 гг. 1878—1880 гг. 1885—1886 гг. 1892—1901 гг. 1907 г.



К стр. 517. Выделение (Клеве) Sc, Yb, Er и Tb (в существовании последнего Менделеев сомневался; см. **доб. 4о**) положило начало дальнейшему

разделению гадолинитовых (Er), а затем и церитовых (Di, La) земель на их составные части. Неуклонное увеличение числа известных редкоземельных элементов происходило при наличии строго ограниченного числа мест в периодической системе для элементов с такими свойствами, не считая места IV — 8, занятого Се; подходящими для них местами были следующие: III — 8, куда Менделеев ставил попеременно либо La, либо Di; IV — 8, куда он ставил иногда Di; III — 10, куда он ставил до середины 1881 г. Er, а позднее Yb; IV — 10, куда он ставил попеременно то La, то Di. Рост числа редкоземельных элементов при ограниченности количества мест для них в периодической системе все более затруднял их распределение в ней (см. **ст.** 15, *стр. 335—336* в основном томе). (*Стр. 203*)

К стр. 518. По поводу помещения Di в гр. V см. «Основы химии», изд. 4, 1882, стр. 863. Переписка Менделеева с Браунером подготавливается к изданию. (*Стр. 204*)

К стр. 519. Таблица полностью совпадает с таблицей в изд. 4 «Основ химии» (**доб.** 4а, *стр. 348* в основном томе). (*Стр. 206*)

К стр. 520. Здесь отмечено начало полемики с Нильсоном и Петерсоном по поводу формулы окиси Be, а значит и места Be в периодической системе (см. **ст. 13**, *стр. 227—228* в основном томе и «Основы химии», изд. 5, 1889, стр. 447, прим.). (*Стр. 207*)

К статье 13

Фарадеевское чтение представляет собою широкое обобщение и дальнейшее развитие мыслей, высказанных Менделеевым в его предшествующих работах, касавшихся периодического закона, в частности в «Основах химии». В этом чтении ярче всего сказались особенности третьего этапа разработки периодического закона, когда закон этот с честью выдержал все те испытания, которые ему предназначил сам Менделеев в 1870—1871 гг., в том числе и открытие германия (1886 г.). В соответствии с этим в **ст. 13** Менделеев как бы подытоживает третий этап разработки периодического закона. Основные положения этой статьи тесно связаны с содержанием изд. 5 «Основ химии», вышедшего в свет в том же 1889 г. (см. **доб. 1s**). Вместе с тем впервые с такой определенностью Менделеев выступил в этой работе против идеи сложности и превращаемости элементов, назвав эту идею утопической; и он продолжив свою мысль, высказанную за три года до того (см. **доб. 1f**).

Отклик на **ст. 13** под заглавием «Faraday and Mendeleeff» был помещен в The Chemist and Druggist, 1889, 8 июня, стр. 786—788 (с прилож. портрета),

таким же откликом явилась статья Торпе в журн. «Nature», 1889, 27 июня, стр. 193—197 (с прилож. портрета) (см. **доб. 2u**).

Публикация **ст. 13** на французском языке сопровождалась краткой биографией Менделеева под заглавием «Notice sur la vie et les travaux de Dmitri Ivanovitch Mendeleieff» («Заметка о жизни и работах Дмитрия Ивановича Менделеева»). (См. Moniteur scientifique, серия 4, т. 3, ч. 2, 1889, стр. 904—908). Оттиск перевода и биографии вплетен в т. 1021 личной библиотеки Менделеева. В «Списке моих сочинений» о них записано: «*О периодическом законе, Лондонское чтение 1889*, переведено на французский» Moniteur scientifique» — Quesneville, Aout 1889». Здесь заметка о моей жизни: 25а. Очень характерен конец: «Rien ne manque à sa gloire, il manquait à la nôtre» («Ничто не уменьшает его славу; он увеличил нашу»), сказано про Мольера,. «Довольно примечательно» (Архив, т. 1, стр. 95).

Вслед за тем в том же «Списке» говорится о двух заметках, помещенных в английских журналах в связи с Лондонскими чтениями (см. прим. к **доб. 2u**).

Вступление к **ст. 13**, а также к **доб. 1h** см. в **доб. 2u**.

К стр. 42. *Леопольд Гмелин*, как и многие его современники-химики, занимался выяснением отношений между атомными весами элементов, распределенных по различным естественным группам. В своем «Руководстве по неорганической химии» (1843 г.) он писал, что атомные веса многих веществ являются, по-видимому, простыми кратными атомного веса водорода и поэтому представляют собою (при H=1) целые числа (напр., C=6, O=8, N=14, S=16 и т. д., причем, кроме N, здесь приведены эквивалентные веса). Поскольку атомные веса элементов являются, по мнению Гмелина, часто кратными атомного веса водорода (кроме перечисленных выше, Гмелин называет еще селен, стронций, молибден и др.), постольку это дает ему возможность сделать предположение, что «быть может это подтверждает существование, как это считают Праут и Томсон,. закона природы о том, что атомные веса всех прочих элементов делимы на атомный вес водорода». (*Стр. 211*)

К стр. 43. *Бегюэ де-Шанкуртуа* в работе «О естественной классификации простых тел или радикалов, называемой земным винтом» (1863 г.) представляет систему элементов в виде спиральной линии, намотанной на поверхность цилиндра; основание цилиндра разделено на 16 равных частей, причем каждому такому делению, по мнению автора, должен соответствовать особый элемент, попадающий на соответствующее место на винтовой линии. На образующей же линии (параллельной оси цилиндра) откладываются значения атомных весов. Основная мысль Шанкуртуа сводится к следующему: каждому целочисленному значению атомного веса соответствует особый

элемент и через каждые 16 элементов замыкается один период (т. е. образуется законченный виток всей спирали). На самом же деле первые два малые периода имели не по 16, а в то время по семь элементов, большие же периоды имели тоже не по 16, а по 17 элементов. При этом иногда и наблюдалась разница между атомными весами у элементов одной и той же группы, равная 16, но это не могло считаться общим правилом. Главный же недостаток конструкции Шанкуртуа состоял в том, что его система оставляла слишком много свободного места для еще неизвестных элементов и потому открывала простор для произвола и спекуляций. Поскольку далеко не все наличные места в такого рода системе были заполнены известными тогда элементами, то на пустые места Шанкуртуа помещал гипотетические «разновидности» элементов (напр., кроме углерода с атомным весом 12, согласно Шанкуртуа, должна была существовать разновидность C с атомным весом 44). Идеи Шанкуртуа не встретили поддержки и не получили дальнейшего развития в трудах самого автора, как что в целом его работа не оказала никакого влияния на разработку данной проблемы, завершившейся открытием периодического закона. В момент совершения этого открытия Менделеев не мог быть знаком с работой Шанкуртуа, так как она докладывалась устно на заседаниях Парижской академии наук в 1862—1863 гг., а опубликована была спустя почти 30 лет, когда представляла интерес лишь с исторической точки зрения. Ссылки на Шанкуртуа делаются в ряде мест работ Менделеева, посвященных периодическому закону: в **ст. 14** и **15** (см. *стр. 259*, *314*, *319* и *323* в основном томе).

Дж. А. Р. Ньюлендс сделал попытку в 1863—1866 гг. рассмотреть свойства элементов как функцию их атомного веса, выступив с соответствующими сообщениями в Chemical News, т. X, стр. 59, 194 и т. XIII, стр. 113. Ньюлендс указал, что каждый восьмой элемент в ряду всех элементов, расположенных по величине их атомных весов, как бы повторяет свойства первого, от которого ведется счет, девятый — свойства второго и т. д.; это было сходно с тем, как через семь нот в гамме повторяется та же самая нота (отсюда замеченную им закономерность Ньюлендс назвал «законом октав»). В противоположность системе Шанкуртуа (слишком просторной, спекулятивной) система Ньюлендса оказалась слишком тесной, слишком узкой в смысле слепого следования за эмпирически установленным кругом элементов и их свойств. Ньюлендс стремился втиснуть в свою систему все известные в то время элементы так, чтобы заполнить ими все возможные места, не оставляя свободного места для не открытых еще элементов. В результате в одну группу соединялись явно несходные элементы, на что и обращает внимание Менделеев. В 1866 г. на заседании Лондонского химического общества Ньюлендс сделал сообщение о своих

работах, которое было встречено неодобрительно, причем один из присутствующих (профессор физики Фостер) задал иронический вопрос, не пробовал ли докладчик располагать элементы в алфавитном порядке и не обнаружил ли он при этом какую-либо правильность, подобную «закону октав». Этот вопрос свидетельствовал об отрицательной позиции ученых, настроенных узко эмпирически и относившихся с предубеждением к теории и теоретическому мышлению; в силу такого отношения, открытия, подобные открытию периодического закона, встречались не только равнодушно многими химиками того времени, но и нередко вызывали резкие возражения (см., напр., критику в **ст. 10** выступления Раммельсберга против периодического закона). Поэтому требовалось большое и подлинное мужество для того, чтобы отстаивать новые идеи и не бояться скептического отношения к ним со стороны химиков, разделявших господствовавшее мнение.

На Ньюлендса сделаны ссылки также в **ст. 14** и **15** и в **доб. 3с** (см. *стр. 259*, *314*, *323* и *404—405* в основном томе).

На *Роско* Менделеев сделал ссылку в рукописном списке атомных весов, который он составил в день открытия периодического закона, когда подготовлял карточки для раскладывания «химического пасьянса» (см. книгу Б. М. Кедров. День одного великого открытия, Соцэкгиз, 1958, стр. 69); в этом списке около символа ванадия Менделеев записал «51 Роско». Кстати, об аналогии ванадия с фосфором и мышьяком Менделеев писал еще в 1857 г. в обзорах «Новости естественных наук»; он тогда отмечал, что открытая Раммельсбергом ванадовая свинцовая руда изоморфна с миметезитом (мышьяковым свинцовым минералом), пироморфитом (фосфорным свинцовым минералом) и апатитом (Соч., т. XV, стр. 84—85). (*Стр. 213*)

К стр. 46. Относительно работы *Ридберга*, касающейся некоторых закономерностей в атомных весах элементов, см. **доб. 6п** (*стр. 274* этого тома), соответственно, в т. XV, стр. 485—489 (конец 5-й и начало 6-й лекций). То же касается и ссылки на работы Ридберга, сделанной в **ст. 14** и **15** (*стр. 272*, *320* и *322—323* в основном томе).

Свои воззрения на систему элементов и их природу *Ф. М. Флавицкий* развил в ряде работ. На заседании Отделения химии РФХО 11 сентября 1883 г. он сделал сообщение о том, что взаимодействие атомов совершается в зависимости от скорости и направленности их движения, причем оно осуществляется при помощи «эфира», в котором происходят якобы взаимопревращения химической и физической форм энергии. Атомы одного и того же элемента, по мнению Флавицкого, двигаются в одном и том же направлении по кругам, параллельным между собою и с некоторой абсолютно закрепленной плоскостью. Плоскости орбит различных атомов наклонены относительно друг друга и составляют между собою определенные углы (размер этих

углов для каждой пары элементов есть величина постоянная). Движение атомов сходных элементов по кругам происходит в одну и ту же сторону, а элементы полярного характера двигаются в противоположные стороны (см. ЖРФХО, т. XV, вып. 7, ч. химич., отд., 1, 1883, стр. 431—433).

Спустя четыре года Флавицкий выступил с новой трактовкой периодической системы элементов и оригинальным объяснением причины периодичности изменения свойств элементов, расположенных по величине их атомного веса. При этом автор избрал математический путь рассуждений. В работе «О функции, отвечающей периодичности свойств элементов» (Казань, 1887), разбирая схемы классификации элементов, предложенные Бэйли, Спрингом, Рейнолдсом и др., Флавицкий отмечает, что все они имеют целью расположить графически элементы таким образом, чтобы выявить более четко и образно соотношения между элементами, чем это получается при обычном составлении таблиц. В этом смысле, по мнению Флавицкого, «лучше всего достигается цель при распределении элементов на периодических кривых, характер которых, однако, ближе не определяется, так как ни в одном случае не дается соответствующего аналитического выражения. Между тем только последнее в состоянии точно определить количественные отношения, лежащие в основе периодической системы» (стр. 5 названной выше работы).

Обращаясь к тригонометрическим функциям, Флавицкий показывает, что косинус и синус не могут выразить характера периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса, так как эти функции принимают положительное и отрицательное значение только при переходе через нуль, тогда как изменение химического характера элементов из металлического в неметаллическое, при возрастании их атомного веса, происходит как при минимальных, так и при максимальных его значениях. (Здесь, как видим, автор связывает металлический, следовательно электроположительный характер элемента с положительным значением соответствующей тригонометрической функции, а неметаллический — с ее отрицательным значением).

Указанному условию удовлетворяют функции тангенса и котангенса, поскольку, как отмечает автор, сопоставление элементов разных периодов с соответствующими по порядку значениями котангенсов дает наиболее естественные группы. Однако, как известно, среди более тяжелых аналогов азота, кислорода и фтора, не говоря уже об аналогах бора и углерода, обнаруживаются явные металлические свойства, что не укладывается в схему, выражаемую функцией котангенса; не укладывается в нее и факт существования группы VIII, не говоря уже о семействе редкоземельных металлов, равно как и существование неполных аналогов (напр., натрия, с одной стороны, меди, серебра и золота — с другой). Невозможность охватить все отношения между элементами одной математической функцией приводит Флавицкого к заключению, что элементы, не укладывающиеся в данную

схему, должны якобы обладать иным, более сложным строением, нежели те, которые в нее укладываются. «Сложность эта, — замечает автор, — надо думать, все-таки может быть различна, а в таком случае элементы, представляющие наиболее резкие отступления от общего типа, должны быть наиболее сложными» (стр. 13 цитированной выше работы).

Принимая, что периодическое повторение свойств элементов обусловлено не только их массою (атомным весом), но и характером движения самих атомов как целых частиц (скоростью и направлением их движения), Флавицкий строит свою гипотезу на следующей основе: периодичность элементов объясняется не тем, что повторяется тип внутреннего строения атомов, а тем, что периодически меняется характер движения атомов как целых частиц.

Позднее, в курсе лекций «Общая и неорганическая химия» (изд. 3, Казань, 1898) Флавицкий изложил свой взгляд на данный предмет и привел схему периодической системы элементов, основанную на допущении, что свойства элементов численно могут быть выражены функцией котангенса. (Эта схема воспроизведена в сб. «Юбилейному Менделеевскому съезду в ознаменование 100-летней годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева», Госхимтехиздат, Л., 1934, стр. 68). В упомянутом курсе лекций Флавицкий писал, что зависимость свойств элементов от их атомного веса может быть выражена формулою

$$a. \operatorname{Cotang} 2\pi\varphi(p),$$

где a — постоянная, зависящая от выбора меры свойств, определяемых этой функцией, а $\varphi(p)$ — некоторая зависимость от атомного веса (стр. 429). Приведя свою схему (стр. 431), автор указывает: «На схеме элементы нечетных рядов располагаются в первой, четных — во второй половине окружности. Такое расположение можно формулировать следующим образом: элементы наиболее металлические и парамагнитные отвечают первой полуокружности или синусам положительным; элементы же наименее металлические и диамагнитные — второй полуокружности и, след., синусам отрицательным.

Величинами Cotg-ов можно характеризовать и правильность в изменении свойств элементов одних и тех же групп в зависимости от атомных весов. Увеличение металличности у металлов и уменьшение неметаллических свойств у металлоидов может быть выражено как уменьшение угла котангенса с увеличением атомного веса, что приводит к увеличению котангенса в положительном значении» (стр. 431). В дальнейшем автор излагает «гипотезу атомного движения и происхождения элементов» (стр. 432—438). О взглядах Флавицкого на периодическую зависимость элементов Менделеев говорит также в **ст. 14** и **15** (*стр. 272* и *320* в основном томе).

Свои взгляды на периодическую систему элементов *Вилльям Крукс* изложил в работе «О происхождении химических элементов» (перевод, М., 1886). В этой работе Крукс попытался выяснить причину различия атомных весов различных элементов и пришел к выводу, что это различие должно было обусловиться той температурой, при которой образовались элементы: с ее понижением могли возникать элементы со все бо́льшими и бо́льшими атомными весами. Крукс представляет образование схемы периодической зависимости элементов в следующем виде: допустим, некоторый качающийся маятник чертит своим концом линию; при этом происходит (по мере охлаждения) непрерывное удлинение нити маятника и, соответственно, уменьшение амплитуды качания; другими словами, при образовании все более и более тяжелых элементов совершается непрерывное затухание качания маятника. В результате получится зигзагообразная линия, которая разделяется прямой, проходящей через середину каждого зигзага на левую часть (парамагнитные элементы) и правую часть (диамагнитные элементы). Середина, выражающая положение равновесия маятника, соответствует началу каждого периода. В левую и правую стороны от нее размещаются сначала элементы одноатомные, за ними двух-, трех- и, наконец, четырехатомные. Последние представляют собою точки наибольшего отклонения маятника от положения равновесия. Так, отклоняясь сначала влево от исходного равновесного состояния, маятник вслед за водородом образует литий, бериллий, бор и углерод (четырехатомный элемент); после этого маятник начинает отклоняться вправо и за углеродом образует азот, кислород, фтор, затем, пройдя положение равновесия, — натрий, магний, алюминий и кремний (снова четырехатомный элемент) и т. д. На вертикальной линии, проходящей через точки равновесия, откладываются значения атомных весов. Это можно также представить как расположение элементов по шести кривым 8-образной формы, которые накручиваются одна над другой непрерывной линией (перекрученной спиралью). Схемы Крукса воспроизведены в сб. «Юбилейному Менделеевскому съезду. . .», 1934, стр. 79—80. На Крукса встречаются ссылки в **ст. 15** и в **доб. 5h** (стр. *319—320* и *600* основного тома). (*Стр. 217*)

К стр. 47. На заседании Отделения химии РФХО 4 февраля 1888 г. Д. И. Менделеев от имени *Б. Н. Чичерина* сделал сообщение о соотношении атомных весов щелочных металлов (см. ЖРФХО, т. XX, вып. 2, ч. химич., отд. 1, 1888, стр. 181). В реферате сказано, что по взгляду и расчетам Чичерина, щелочные металлы можно рассматривать как основную материю, уплотненную с потерей объема. «Если счесть, что объем единицы материи = 2, т. е. плотность = 0,5. Так как уд. объем Li = 7:0,59 = 11,9, то потеря его объема = 7 · 2—11,9 = 2,1 или на 1 вещества = 0,3 Для натрия уд. объем =

$= 23 : 0{,}97 = 23{,}7$, его потеря объема $= 23 \cdot 2 - 23{,}7 = 22{,}3$, а на 1 вещества $= 0{,}97$; число это относится к 0,3 или потере объема лития так, как вес атома натрия к весу атома лития. Для калия вычисленная потеря вдвое или в $^4/_8$ раза менее, для рубидия в $^3/_8$, для цезия в $^2/_8$ раза».

В том же 1888 г. начала печататься большая статья Чичерина под заглавием «Система химических элементов» (ЖРХО, т. XX, вып. 3, ч. химич., отд. 1, 1888, Приложение, стр. 1—48; вып. 7, ч. химич., отд. 2, 1888, Приложение, стр. 49—103; т. XXI, вып. 7, 8 и 9, ч. химич., 1889, Приложение, стр. 107—265; т. XXIII; вып. 8, ч. химич., отд. 1, 1891, Приложение, стр. 269—298). Судя по тому, что ссылку на работу Чичерина Менделеев сделал в 1889 г., он мог использовать к этому времени лишь первую часть этой статьи, которая была опубликована в 1888 г., не говоря, конечно, о письме Чичерина, доложенном на заседании РЖХО в феврале 1888 г.

Позднее Чичерин напечатал еще ряд статей на ту же тему, в частности «Новые исследования о системе химических элементов» (ЖРФХО, т. XXIV, вып. 5, ч. химич., отд. 2, 1892, Приложение, стр. 1—21) и «Законы образования химических элементов» (ЖРФХО, т. XXXVI, вып. 3, ч. химич., отд. 1, 1904, стр. 359—401). Во всех этих работах, наряду с выяснением правильностей в изменении атомных объемов в зависимости от атомного веса элементов, Чичерин развивал взгляд на сложное строение атомов; при этом он придерживался химико-механической трактовки элементов, что соответствовало общим взглядам Менделеева на элементы; однако конкретные представления Чичерина были не только сугубо гипотетичны, но и связаны с его общефилософскими идеалистическими воззрениями и носили явно выраженный натурфилософский характер. Возможно, что по этой причине Менделеев как строгий естествоиспытатель-материалист, отвергавший всякого рода идеалистические концепции и натурфилософские, чуждые естествоиспытанию конструкции, ограничился при ссылках на идеи Чичерина лишь приведением его эмпирической формулы, связывающей атомный объем с атомным весом элементов, и не принял теоретических рассуждений Чичерина о приложимости закона всемирного тяготения к внутренним частям атомов, о строении атомов из материи, сконцентрированной в атомах водорода, и из особого рода диффузной материи, не говоря уже о произвольном допущении, что атом слагается из четырех составных частей: центрального ядра, окружности, расстояния между ними (оно определяет объем атома) и из вставляющегося в этот промежуток «нейтрального пояса». Все это были чистейшие догадки, не основанные на опыте и противоречившие общему духу воззрений Менделеева на периодический закон. В частности, Менделеев нигде даже не упоминает деления элементов Чичериным на категории в зависимости от того, какая из перечисленных выше четырех составных

частей атома является преобладающей; при этом у Чичерина получались элементы «формальные» (преобладает объем или расстояние между ядром и окружностью), «материальные» или «нейтральные» (преобладают массы или «нейтральный пояс», характеризующий избыток массы), «центральные» (преобладает центральная сила) и «периферические» (преобладает окружность).

Не согласовывалась со взглядами Менделеева и идея Чичерина о том, что атомы различных элементов суть не что иное, как единичные формы одного и того же вещества, т. е. идея первоматерии.

В 1889 г., когда писалась **ст. 13** и одновременно готовилось изд. 5 «Основ химии», Менделеев еще не располагал работой Чичерина во всем ее объеме. Поэтому он и оговаривался, что попытка Чичерина «до сих пор коснулась ближе только щелочных металлов» и что хотя в ней можно видеть ключ к пониманию природы элементов, но для суждения об этом должно ждать его полной системы (*стр. 217—218* в основном томе). В изд. 5 «Основ химии» Менделеев более подробно разобрал попытку Чичерина, причем подверг критике его теоретические, точнее — натурфилософские рассуждения, оговорившись, что «попытка эта представляет много интересных сближений, но ее нельзя разбирать уже потому, что она не закончена» (см. **доб. 1s, стр. 462,** вын. [11]). В следующем издании книги (1895 г.) оговорка, что «ее нельзя разбирать уже потому, что она не закончена», исключена, так как, по-видимому, Менделеев считал появление последующих статей Чичерина на эту тему достаточным для того, чтобы судить о несостоятельности его теоретических построений. В изд. 7 (1903 г.) подробное изложение взглядов Чичерина, приведенное в изд. 5 (**доб. 1s**), уже опущено полностью и оставлено лишь указание на эмпирическое отношение между атомными объемами и атомными весами щелочных металлов, подмеченное Чичериным, причем Менделеев отмечает изменчивость такого свойства, как удельный вес простого вещества, на котором основывает свои вычисления Чичерин. В таком виде ссылка на работы Чичерина вошла в изд. 8 «Основ химии» (см. **ст.** 15, *стр. 320* в основном томе). (*Стр. 217*)

⊙⊙ Здесь, как и всюду, Менделеев требует, чтобы алгебраическое выражение или графическое изображение периодического закона удовлетворяло требованию закона кратных отношений Дальтона, т. е. показывало наличие резких скачков, перерывов постепенности при переходе от элемента к элементу. С этой точки зрения автор разбирает различные способы аналитического и геометрического выражения периодического закона и в «Основах химии» (см. **ст.** 15, *стр. 319—321* в основном томе). (*Стр. 218*)

К стр. 49. О работах *Локиера* см. Норман Ш. Локиер. Спектроскоп и его применения. (Лекции) Библиотека для самообразования, пер.

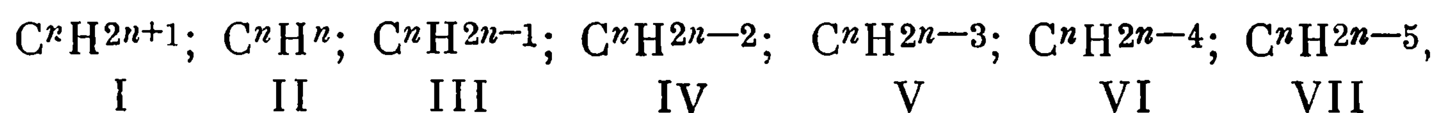
С. Займовского, М., 1901. В лекции VII (стр. 197 и далее) излагается открытие гелия. В 1882 г. Локиер в результате своих многолетних астрофизических спектральных исследований опубликовал статью в Proceed. of the Royal Society in London (т. 34, ноябрь), в которой выдвинул гипотезу, что при очень больших температурах и давлениях, какие существуют, например, на Солнце, совершается разложение химических элементов.

Взгляды Локиера Менделеев подробно рассмотрел в лекциях 1886/87 г. (см. **доб. 6n**). Ссылку на предугадывание Локиером гелия см. в **доб. 4g**, *стр. 519* в основном томе.

И. А. Клейбер опубликовал статью «О химическом составе небесных тел» с критическим разбором работ Локиера, в частности его работы 1882 г. Клейбер указывал, что не следует отождествлять гипотезу Локиера о разложении (диссоциации) химических элементов на Солнце с гипотезой Праута, поскольку Праут сводит элементы к одной первоматерии, а для Локиера существенна тенденция связывать простое вещество (элемент) с каждой отдельной спектральной полосой.

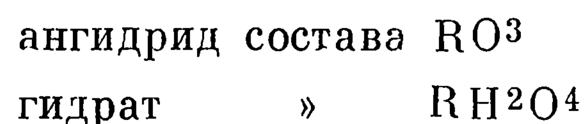
На сводный труд Клейбера в ЖРФХО, а также на работы Локиера и предугадывание им гелия Менделеев ссылается в изд. 6 «Основ химии» (см. **доб. 2s**). Такая же ссылка повторена и в изд. 8, на стр. 592). (*Стр. 220*)

К стр. 51. Сама работа *А. Пелопидаса* не была опубликована; напечатан лишь реферат сообщения, которое от имени автора сделал Менделеев на заседании Отделения химии РФХО 5 мая 1883 г. В реферате сказано: «Г. Пелопидас находит, что изменяемость состава сложных углеводородных и азотистых остатков влечет за собою, при известном порядке и распределении их веса и состава, точно такие же или весьма сходные изменения, как и те, которые замечаются при изменении веса атома элементов. Замечается повторение свойств, т. е. постепенный их переход в периодах, содержащих то же число членов, как и для элементов, от основных, как, например, у сложных аммониевых радикалов или у спиртовых, C^nH^{2n+1}, к остаткам кислотным и т. п. Так, например, сопоставляя в первой группе щелочной радикал Na с сложным щелочным тетраамониевым остатком $N(C^nH^{2n+1})^4$, т. е. с NC^mH^{2m+4} (если $4n = m$), и получая представителей следующих групп при уменьшении количества водорода, получим для седьмой группы состав остатка NC^mH^{2m-2}, а представителем этого состава и является синерод CN — действительный аналог хлора или фтора как кислотных элементов 7-й группы. Как другой пример г. Пелопидас разбирает ряд остатков:



$$\underset{\text{I}}{C^nH^{2n+1}};\quad \underset{\text{II}}{C^nH^n};\quad \underset{\text{III}}{C^nH^{2n-1}};\quad \underset{\text{IV}}{C^nH^{2n-2}};\quad \underset{\text{V}}{C^nH^{2n-3}};\quad \underset{\text{VI}}{C^nH^{2n-4}};\quad \underset{\text{VII}}{C^nH^{2n-5}},$$

замечая, что за ним следует из VIII группы C^nH^{2n-6}, а из следующей, опять I группы, — C^nH^{2n-7}, например остаток бензола C^6H^5 как аналог C^nH^{2n+1}. В написанном ряде, если первые члены, например C^nH^{2n+1} и C^nH^{2n}, суть спиртовые остатки, то последние члены суть остатки кислотные, подчиняющиеся закону образования высших стадий окисления, как для элементов. Так, остатку C^nH^{2n-4} шестой группы, подобно тому как для элементов серы из той же группы, свойственно давать


ангидрид состава RO^3
гидрат » RH^2O^4

как высшие формы окисления.

В самом деле, соединения состава $C^nH^{2n-4}O^3$ суть ангидриды гомологов щавелевой кислоты, а гидрат RH^2O^4, имея состав $C^nH^{2n-4}H^4O^2 = C^nH^{2n-2}O^4$, есть выражение состава этих гомологов щавелевой кислоты. Г. Пелопидас предполагает в ближайшем времени представить более подробное развитие своих идей, а своим предварительным заявлением желает утвердить за собою приоритетное право относительно применимости начал периодической системы к рассмотрению органических соединений» (ЖРФХО, т. XV, вып. 5, ч. химич., отд. 1, 1883, стр. 364—365).

В реферате имеется опечатка: вместо RO^3 стоит R^3O. Кроме того, часть индексов в формулах стоит вверху, часть же — внизу; в целях унификации редакция везде ставит их вверху.

На Пелопидаса сделана ссылка в **ст. 15** (*стр. 322* в основном томе). Замечание Менделеева по поводу сообщения Пелопидаса см. в **доб. 3и.**

Томас Карнелли, способствовавший своими физико-химическими исследованиями утверждению периодического закона в науке, выдвинул в 1885 г. в Британской Ассоциации свою схему периодической системы элементов (приведена в сб. «Юбилейному Менделеевскому съезду. . .», 1934, стр. 67). Схема эта — так называемая лестничная форма таблицы элементов, представляющая собой вариант «длинной» таблицы (периоды ставятся целиком один рядом с другим). При этом Карнелли (как это позднее делают Ю. Томсен и Н. Бор) соединяет двойными линиями каждый элемент, входящий в малый период с обоими его аналогами (полным и неполным), входящими в большой период; например, Na соединяется двумя линиями, с одной стороны, с K, а с другой — с Cu; Mg — с Ca и Zn и т. д. до галоидов (Cl соединен с Br как его полным аналогом и с Mn как его неполным аналогом). (*Стр. 222*)

К стр. 56. Позднее в «Основах химии» Менделеев отметил защиту чешским химиком Браунером положения о двуатомности бериллия задолго до опытов Нильсона и Петерсона (см. **доб. 1е**). По этому поводу Браунер

писал Менделееву: «Я в 1878 и 1881 годах в моих статьях об атомном весе бериллия показал на то, что Вы были правы, поместивши Be″=9,1 в периодической системе {на место} II—2. Хотя Nilson и Petterson сами подтвердили это, но ни словом о моих работах не заметили» (цит. по книге «Материалы по истории отечественной химии», изд. АН СССР, 1950, стр. 93). (*Стр. 228*)

К стр. 57. Прим.* По этому поводу см. **доб.** 4е. (*Стр. 228*)

К стр. 58. Первоначально 6 ноября 1886 г. *А. И. Базаров* выступил на заседании РФХО (председательствовал Менделеев) с сообщением о правильностях в атомных весах элементов (см. **доб.** 3и). Вскоре оно под названием «Об атомных весах элементов» было опубликовано в полном виде в ЖРФХО, т. XIX, вып. 2, ч. химич., отд. 1, 1887, стр. 61—73. На эту работу Менделеев и ссылается в **ст. 13.** В начале своей работы Базаров ставит тот же вопрос, который разбирает и на который отвечает и Менделеев в **ст. 13** (см. *стр. 226* в основном томе). Базаров пишет: «Представляют ли атомные веса бессвязный ряд случайных чисел или между этими числами существует какое-нибудь правильное соотношение» (стр. 61 его статьи). Чтобы ответить на этот вопрос, автор прежде всего излагает сущность периодической зависимости элементов, которая была найдена Д. И. Менделеевым.

«Закон периодичности, открытый Менделеевым, — пишет Базаров, — указывает на существование определенной связи между атомным весом и свойствами элементов. С возрастанием атомного веса свойства элементов прогрессивно изменяются до известного предела, за которым дальнейшее увеличение атомного веса сразу возвращает нас к исходной точке и восстанавливает первоначальный характер элемента. Дальнейшее возрастание атомного веса производит опять прогрессивное изменение свойств, притом с такою поразительною правильностью, что каждый элемент 2-ого периода оказывается сходным с соответствующим элементом 1-ого периода. Если это так, если существует такая зависимость между свойствами элемента и его атомным весом и если эти свойства столь правильно изменяются, то является весьма вероятным, что и в изменении самих атомных весов должна существовать известная правильность» (стр. 62).

Базаров отвергает мысль, что эту правильность можно выразить какими-либо простейшими математическими отношениями или графическим, геометрическим способом. Он считает ее для этого слишком сложной. При этом он целиком исходит из общего положения Менделеева, что атомный вес элемента, так же как и все его главнейшие физические и химические свойства, определяются *местом* данного элемента в периодической системе, а так как это место есть совокупность связей и отношений данного эле-

мента с его соседями по системе (слева и справа — по горизонтали, сверху и снизу — по вертикали), то и атомный вес элемента определяется значениями атомных весов его соседей: «Величина атомного веса каждого элемента, — подчеркивает Базаров, — определяется величиной атомных весов его горизонтальных и вертикальных соседей в периодической системе элементов» (стр. 66).

В сущности, это положение есть прямое повторение того, что сказано было Менделеевым в 1870 г. (**ст.** 5 и 6) и особенно подробно развито **в ст. 7** (см. *стр. 126—128* в основном томе). Но Базаров специально исследует движение разностей в атомных весах у элементов, расположенных согласно периодической системе. Такое исследование Менделеев проводил еще с первых дней открытия периодического закона (см. **ст.** 2, *стр. 22* в основном томе и *ф. 3*, там же, *стр. 19*); он продолжал его и позднее (см. **ст.** 5, там же, *стр. 68*, *ф. 12*, **ст.** 6, там же, *стр. 89* и дневник, начатый в ноябре 1870 г., Научный архив, т. I, 1953, стр. 612—613, где приведена таблица движения разностей атомных весов элементов; см. *ф. 31* в данном томе).

В итоге своего исследования Базаров приходит к некоторым выводам более или менее общего характера, которые можно рассматривать как известное приближение к выяснению правильности в изменении атомных весов элементов; один из них гласит: «Возрастание атомного веса происходит с переменной интенсивностью, причем меньший коэффициент возрастания чередуется с бо́льшим и обратно, но при этом как малые, так и большие коэффициенты постепенно уменьшаются» (стр. 64). Другой вывод: «Возрастание атомного веса аналогичных элементов различных периодов уменьшается по мере увеличения атомных весов, причем значительное уменьшение чередуется с менее значительным» (стр. 65).

Эти выводы подчеркнуты автором как имеющие особо важное значение. Ссылки на эту работу Базарова сделаны также в **ст.** 14 и 15 (*стр. 272* и *323* в основном томе). (*Стр. 230*)

К статье 14

Ст. 14 писалась в обстановке начавшегося кризиса естествознания, в условиях нового испытания периодического закона, вызванного открытием инертных газов (аргона и гелия), которые не находили тогда еще своего места в периодической системе, а потому поставили Менделеева перед серьезным затруднением. Одновременно вновь обнаружилась прежняя трудность, связанная с атомными весами Te и J, поскольку Браунер признал неточным свое первоначальное определение (Te = 125,1). Рассмотрению обеих этих трудностей Менделеев посвятил значительную часть **ст.** 14. Одновременно с этим он анализирует другие препятствия, вставшие на

пути дальнейшего развития учения о периодическом законе, в том числе вопросы об атомных весах Co и Ni (у Co атомный вес оказывался больше, чем у Ni) и о размещении редкоземельных элементов в системе. В условиях начавшейся крутой ломки прежних понятий и формулировок законов такой разбор трудностей, стоявших перед периодическим законом, имел большое значение, ибо ими пытались воспользоваться его противники, враги атомистики и материализма, вроде В. Оствальда, лидера модной тогда энергетики.

Ст. 14 является прямым продолжением и развитием **ст. 13.** Спустя год после выхода в свет в России **ст. 14**, она была напечатана по-французски под заглавием «Comment j'ai trouvé le système periodique des éléments» («Как я нашел периодическую систему элементов») в Revue générale de Chimie pure et appliquée (т. I, 1899, Paris, стр. 211, 510). В своем примечании редакция этого журнала сообщила, что она обратилась к Менделееву с просьбой, по случаю его избрания в 1899 г. иностранным членом-корреспондентом Парижской академии наук, написать о периодической системе. Перевод **ст. 14** на французский язык был сделан самой редакцией. По случаю избрания Менделеева в том же журнале Revue générale de Chimie (№ 3, 1899, стр. 97—99) была помещена статья G. E. Jaubert'a «Mendeléeff». Вплетая ее оттиск в т. 1050 своей личной библиотеки, Менделеев записал: «О моем избрании в Парижскую Академию» (Архив, т. I, стр. 130).

К стр. 311. См. следующее примечание к стр. 312. (*Стр. 239*)

К стр. 312. Здесь в примечании, так же как и в других местах, Менделеев часто употребляет термины «материализм» и «идеализм» не в строго философском, а в житейском, неточном их смысле. Под материализмом он понимает признание конкретного, чувственно-воспринимаемого, а под идеализмом — абстрактного, теоретически мыслимого. (*Стр. 241*)

К стр. 319. Здесь ясно выражено положение, что определяющим признаком неизвестных еще элементов, позволяющим теоретически вычислять значения их свойств, служило *место* этих элементов в периодической системе. (*Стр. 261*)

К статье 15

Комментариями к этой статье могут служить, во-первых, все фрагменты из изд. 8 «Основ химии», во-вторых, — из остальных изданий этой книги: из гл. 27 изд. 3 (**доб. 2 q**) и изд. 4 (**доб. 1 r**) и из гл. 15 изд. 5, 6 и 7 (**доб. 1s**, **2s** и **3s**).

К стр. 254. Эта фраза, а также приведенная перед тем табличка из трех групп элементов указывают, каким путем Менделеев пришел к открытию периодического закона. Этот путь Менделеев подчеркивал в ряде своих ра-

бот (см. **доб 1с, 3с** и др.). Толкование этого места из «Основ химии» в том духе, что оно якобы указывает, что Менделеев сначала расположил все элементы в один ряд по величине их атомных весов, а затем обнаружил периодичность изменения свойств, не соответствуют действительности. (*Стр. 288*)

К стр. 262. Таблица удельных объемов окислов в этом виде впервые появляется в изд. 6 «Основ химии» (стр. 453). Затем она была воспроизведена с небольшим изменением (для Al^2O^3 объем $O = 1,2$ вм. 1,3) в изд. 7 (стр. 475) и в изд. 8 без всяких изменений по сравнению с изд. 7. В связи с указанным таблица эта не приводится в **доб. А** для изд. 6 (**доб. 6а**) и изд. 7 (**доб. 7а**). (*Стр. 303*)

К стр. 263—264. В таком виде эта табл. появилась в изд. 7 «Основ химии». При этом а) у Al атомный вес был указан 27,0 (а не 27,1, как в изд. 8); б) у Si — 28,4 (а не 28,2); в) у Ge — 72,3 (а не 72,5); г) у Se — 79? (а не 79,2); д) у In — 114 (а не 115); е) у Sb — 120 (а не 120,2); ж) у Pt — 194,9 (а не 194,8); точка плавления у Sb указана 432° (а не 630°, как и в изд. 8). (*Стр. 305—306*)

К стр. 615. *Э. Г. Баумгауер* выпустил в 1870 г. брошюру «Отношения между атомным весом и природой химических элементов», в которой попытался реализовать указание Менделеева на то, что если соединить нижнюю часть третьего столбца и верхнюю четвертого и т. д., то «система получится спиральная» (см. **ст. 2**, *стр. 23* в основном томе). У Баумгауера периодическая система представлена в виде длинной ее формы, изображенной как спиральное расположение элементов в последовательности их атомных весов. По диаметрам спирали располагаются элементы одной и той же группы, причем один радиус содержит элементы будущих четных рядов, а другой, составляющий продолжение первого, — элементы нечетных рядов. Позднейший вариант такого рода спирали включен в сб. «Юбилейному Менделеевскому съезду. . .», 1934, стр. 71.

Ссылка на работу Баумгауера сделана в **доб. 1с** (см. *стр. 391* в основном томе). В своих черновых заметках Менделеев также отмечал по поводу брошюры Баумгауера, что она повторяет основные положения его, Менделеева, работ. Так, в ноябре 1870 г. в своем дневнике Менделеев выразился об этой брошюре так: «Оч{ень} дикое повтор{ение} моего» (Научный архив, т. I, стр. 608—609). При редактировании **ст. 2** в процессе подготовки **ст. 7** Менделеев отметил по поводу своих слов, что «система получится спиральная»: это было сказано в 1869 г., а воспроизведено буквально в 1870 Heinrich'ом Baumhauer'ом в брошюре... Основное начало и приемы те же, что и у меня» (там же, стр. 321).

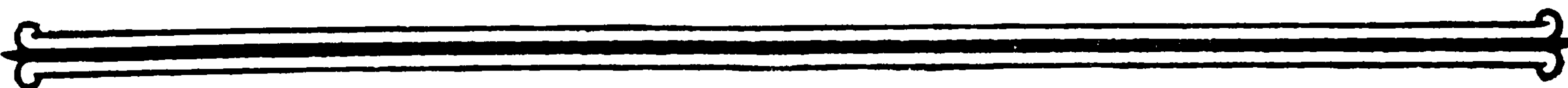
О работе Баумгауера говорит в этом же смысле и Ф. Н. Савченков в обзоре работ Менделеева (см. в настоящем томе комментарии к **ст. 2** и **6**). (*Стр. 319*)

К стр. 616. *И. И. Шенрок* долгое время занимался выяснением соотношений между атомными весами элементов. В 1890 г. он опубликовал (ЖРФХО, т. XXII, вып. 2, ч. химич., отд. 2, стр. 84) свое сообщение, сделанное на VIII съезде русских естествоиспытателей, о зависимости атомного веса от положения элемента в системе Д. И. Менделеева. Здесь приведена эмпирическая формула, согласно которой, зная атомный вес одного элемента, можно вычислять более высокие атомные веса других элементов. В 1898 г., развивая эту мысль, Шенрок распространил ее на элементы IV группы (в отличие от Чичерина, который занимался атомными весами щелочных металлов, т. е. элементов I группы). В сообщении о соотношении атомных весов элементов IV группы, сделанном на X съезде русских естествоиспытателей (ЖРФХО, т. XXX, вып. 6, ч. химич., отд. 2, 1898, стр. 213), Шенрок предложил для данного случая формулу: $bn = an - \frac{8,61}{n+1}$, где an — вес элемента с меньшим, а bn — с бо́льшим атомными весами. Одновременно автор опубликовал и другую работу «О зависимости удельных весов элементов IV группы от атомных весов элементов этой группы» (там же, стр. 213—214).

Интересно отметить, что осенью 1870 г. Менделеев вывел эмпирическую формулу для определения атомного веса элементов той же IV группы (для подгруппы углерода), т. е. как раз той группы, которой специально занимался спустя 20 лет Шенрок. Формула эта имеет следующий вид (см. *ф. 26* в данном томе): $\{P\} = 12 + 36\,x + 1,7x^2$, где P — атомный вес любого члена IV группы, а x — порядковый номер элемента в пределах данной группы, численно равный половине номера ряда, в котором находится элемент IV группы, атомный вес которого надо определить. Для C ($x = 0$) P = 12, для Ti ($x = 1$) P = 49,7, для Zr ($x = 2$) P = 90,8, для Ce ($x = 3$) P = 135,3, для неизвестного элемента в восьмом ряду ($x = 4$) P = 183,2 (?Di = 180?) для Th ($x = 5$) P = 234,5. Совпадение, как видим, хорошее. Но Менделеев не опубликовал своего расчета и не упомянул о нем в связи с работами Шенрока.

Еще позднее, в 1901 г., Шенрок попытался изобразить периодическую систему элементов в виде логарифмической кривой. (*Стр. 320*)

К стр. 620. Здесь высказана мысль, повторяющаяся в ряде работ Менделеева (см. **доб. 2f**, **3g**, **3h**, **3s**, **4s** и др.). Менделеев не считает, что открытие радиоактивности доказало разложимость и превращаемость элементов, а открытие электрона — их сложность и образование из более простых частиц материи (см. примечания и комментарии **к доб.** 4s). (*Стр. 327*)



ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КОММЕНТАРИИ К ДОБАВЛЕНИЯМ В ОСНОВНОМ ТОМЕ

К добавлениям А

К доб. 1а. Дополнительно к таблице из изд. 1 «Основ химии» см. **доб. О** (*Стр. 339*)

К стр. 356. Название для таблицы взято из текста книги, где на стр. 356, непосредственно перед этой таблицей, сказано: «Приведем таблицу атомных весов обыкновеннейших простых тел». Здесь, за исключением одного углерода (C = 6), приводятся везде истинные атомные веса, но не старые эквиваленты, которыми пользовались химики до 1860 г. (т. е. до съезда в Карлсруэ). Очевидно, что для C допущена описка, так как в главе об углероде (гл. 15) говорится, что атомный вес C действительно равен 12, но что прежде неправильно считали его пай (т. е. атомный вес) равным 6. Таблица составлена, вероятно, в середине 1868 г., следовательно до открытия периодического закона.

Элементы (числом 22) располагаются здесь не в порядке величины их атомного веса, а по значению их атомности, т. е. так, как первоначально Менделеев предполагал описывать их в «Основах химии». К моменту составления и публикации данной таблицы в вып. 1 «Основ химии» были уже описаны H (гл. 5), O (гл. 6 и далее) и N (гл. 11 и далее). За ними в вып. 2 шли C (гл. 15 и далее), Cl (гл. 21), J и другие аналоги хлора (гл. 22).

Затем, согласно сохранившимся планам «Основ химии», во 2-й части книги Менделеев предполагал описать Na, K и другие щелочные металлы, затем Ag, S и остальные элементы в том самом порядке, в каком они перечислены в этой таблице. Таким образом, таблица представляет собою как бы план расположения материала, касающегося всех элементов, в «Основах химии».

Легко заметить, что этот план строится на основе так называемой атомности. Сначала идут «типические» элементы в порядке возрастания их атомности от 1 до 4 (в скобках здесь и ниже указано значение атомности):

H (1); O (2); N (3); C (4).

Затем в той же последовательности по величине атомности (от 1 до 4) располагаются все остальные элементы, причем значение атомности иногда выбирается произвольно из нескольких различных чисел:

Na, K, Ag (1); S, Ca, Mg, Zn, Cu, Hg, Pb (2); P, Al, Cr, Mn, Fe (3); Si (4).

Но если Na, K, Ag, Ca, Mg, Zn, Al и Si имеют одно значение атомности (т. е. валентности), то остальные элементы, перечисленные в этой таблице, имеют по два и даже больше различных ее значений. В силу этого строить на такой шаткой основе общую систему элементов было невозможно (см. **ст. 2**, *стр. 12—14* в основном томе; см. также **доб. 2о**). (*Стр. 339*)

К стр. IV. Здесь воспроизведена **ст. 1.** Элементы располагаются уже по величине их атомных весов, но некоторые аналогии сохраняются прежними (ср. с пред. табл.). Напр., Cu и Hg ставятся в один ряд, Pb отнесен к группе щелочноземельных металлов, т. е. принят за двуатомный элемент. В черновой таблице (*ф. 1*) видно, что первоначально Менделеев пытался поставить Al и Fe в один ряд, принимая их, очевидно, за трехатомные элементы, как и в предыдущей таблице. Лишь позднее, переходя от «Опыта системы элементов» к их «Естественной системе» (см. след. табл.), Менделеев устранил неточности в своей таблице, порожденные первоначальной попыткой располагать элементы в «Основах химии» по значению их атомности. (*Стр. 340*)

К вклейке. Таблица вклеена перед стр. 1 во 2-й части изд. 1 «Основ химии». В оглавлении этой части книги (стр. 945) сказано: «*Таблица элементов* в естественной системе, в начале тома».

Таблица отличается от других аналогичных ей, которые Менделеев составил незадолго перед тем, в ноябре 1870 г. (**ст.** 5 и 6), и немного позднее в июле 1871 г. (**ст. 7**). Ее особенностью является то, что она состоит фактически из двух разных таблиц: центральной и боковой.

Центральная таблица представляет собой «короткую» систему элементов и в основном воспроизводит таблицы, составленные Менделеевым в ноябре 1870 г. (**ст.** 5 и 6). Главное ее отличие от этих последних состоит в попытке включить в нее не только аргумент (атомный вес), но и периодическую функцию — химическую (состав соединений) и физическую (их агрегатные состояния и растворимость). Можно предположить, что такого рода данные были нанесены на тех карточках, которыми Менделеев пользовался при открытии

периодического закона (см. **ст. 15**, *стр. 326* в основном томе). Кроме того, в текст таблицы внесены изменения по сравнению с таблицей в **ст. 6**: а) снята формула состава высшего водородного соединения для гр. III, стоявшая в скобках со знаком вопроса «(RH^5?)»; вместо нее поставлена черта; б) места отсутствующих элементов и элементов, слабо изученных, сомнительных в части точных значений их свойств, означены чертой, под которой ставятся предполагаемые значения атомного веса, а иногда и других свойств; в) введены символы (со знаком вопроса) для трех предсказанных Менделеевым экаэлементов: Eb, El и Es; г) для Ti впервые введен исправленный атомный вес = 48, наряду с эмпирически найденным (50?); д) для Es указан дополнительно предполагаемый состав его окисла (EsO^2?) и то, что Es есть, возможно, ильмений (? Il); впервые эту мысль Менделеев высказал 1 января 1871 г. (Научный архив, т. I, стр. 627, примечание); е) для Yt указан предположительный атомный вес (?88) и в скобках эмпирически найденный (92), причем эти данные поставлены *под* чертой, как если бы место Yt не было определено достаточно прочно, а его атомный вес (88) не был еще подтвержден на опыте. Позднее (декабрь 1871 г.) по этому вопросу Менделеев высказался со всей определенностью (**ст.** 9); (ж) атомный вес Te указан исправленный, равный 125, а в скобках помещен с двумя вопросительными знаками эмпирически найденный (?128?); з) место III—6, на котором в **ст. 6** стояло «— = 137», заполнено условно, под чертой La, с указанием, что сюда мог бы встать и Di: «?138 = La? = Di? = (144)»; предпочтение отдано La, ибо La = 138, но не Di = 144 может стать между Ba = 137 и Ce = 140; в соответствии с этим здесь указаны формулы соединений La, но не Di : «? La^2O^3 LaX^3?»; и) для Ce впервые указан исправленный атомный вес = **140**, а в скобках — эмпирически найденный (138?); й) предположительно определены атомные веса для 15 элементов, которые, по мнению Менделеева, должны были занимать места между Ce = 140 и Er = 178?; атомные веса этих элементов, еще не открытых, должны были быть от 142 до 177; к) на место III—8 условно (под чертой) поставлен Er; ему приписан исправленный атомный вес ?178, а в скобках указан его эмпирически найденный (169); л) на следующее затем место IV—8 Менделеев условно (под чертой) поставил Di, поскольку его атомный вес ?180 соответствует положению между ?178 = Er? и Ta = 182 и указал формулы соединений ? DiO^2 DiX^4?; но одновременно здесь же указан как возможный кандидат на это же место — La (187); м) на месте VII—8 (между W = 184 и Os = 193) под чертой дан атомный вес 190; н) атомные веса Os и Ir приведены исправленные: Os = **193**, Ir = **195**, а над ними указаны со знаком вопроса их эмпирически найденные атомные веса Os 199?, Ir 198?; о) между Bi = 208 и Th = 231 даны атомные веса (под чертами) для пяти неоткрытых элементов от 210 до 227); п) атомный вес Th уменьшен с 232 до 231; р) на месте V—10

условно (под чертой) указан атомный вес 235; с) даны условно (под чертами) атомные веса для пяти не открытых еще трансурановых элементов (от 245 до 250).

Боковая таблица представляет «длинную» систему элементов, причем в ней Di? поставлен между Ba и Ce, а La — между Er? и Ta. Эта таблица в своей основе представляет неполную длинную таблицу, приведенную в тексте изд. 1 «Основ химии» (**доб. 2b**, *стр. 376* в основном томе). Здесь только добавлены два малые периода и H, которые отсутствовали там.

В дальнейшем Менделеев внес в эти таблицы ряд изменений (см. табл. 1 и 2 **ст. 7**), а также сделал в них от руки несколько исправлений. Все эти изменения суммированы в таблице, приложенной в начале ч. 2 изд. 2 «Основ химии» (см. табл. на обороте вклейки).

В последующих изданиях своей системы элементов Менделеев больше уж никогда не соединял на одном месте бумаги двух таблиц — «длинной» (боковой) и «короткой» (центральной). Обе таблицы он разделил потом на две особые: 1) «длинную» таблицу он стал именовать: «Таблица 1» (**ст. 7**), «Опыт системы элементов» («Основы химии», изд. 2, стр. IV), «Периодическая система элементов» («Основы химии», изд. 3, стр. 1432), «Периодическая система элементов. . . Расположение элементов по периодам» («Основы химии», изд. 4, стр. XVI) и т. д.; 2) «короткую» таблицу он стал называть «Таблица 2» (**ст. 7**) или не давал ей особого названия (см. на обороте этой вклейки); или же именовал: «Периодическая система химических элементов, основанная на их атомном весе и химическом сходстве» («Основы химии», изд. 3, стр. XII), «Периодическая система химических элементов. Расположение элементов по группам и рядам» («Основы химии», изд. 4, стр. XV) и т. д. (*Стр. 340/341*, вклейка)

К доб. 2а. К стр. IV. Эта таблица помещена после предисловия к изд. 2 (в начале ч. I). Менделеев сохранил ее первоначальное название, фигурировавшее в изд. 1 «Основ химии» и в **ст. 1**. Это показывает, что в 1872 г. Менделеев еще не перестал считать предложенную им систему, даже в ее усовершенствованном виде, пока еще только *опытом* системы элементов.

Таблица в точности воспроизводит ту, которая была напечатана осенью 1871 г. в **ст. 7** под заглавием «Таблица 1». При этом оказалась воспроизведенной даже опечатка, которую Менделеев исправил от руки в оттиске указанной статьи: перед эрбием был пропущен вопросительный знак. Здесь эта опечатка исправлена редакцией. По-видимому, готовя изд. 2, Менделеев заменил первоначальный «Опыт системы элементов», напечатанной в изд. 1, таблицей из **ст. 7** (*Стр. 341*).

К обороту вклейки. Таблица в основном воспроизводит ту, которая напечатана на лицевой стороне вклейки (из изд. 1). Наиболее существенные

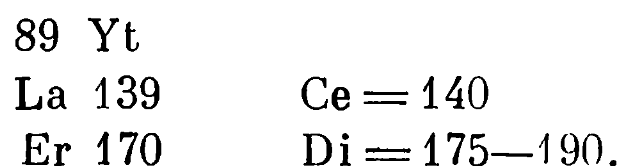
изменения в ней касаются расположения редкоземельных элементов и их атомных весов. Изучением специально этих элементов автор занимался как раз в 1871 г., после выхода в свет последнего выпуска изд. 1 и во время подготовки к печати изд. 2. Поэтому, естественно, что именно в этом месте периодической системы могли быть сделаны дополнительные уточнения. В аналогичной таблице в изд. 1 (февраль 1871 г.) соответствующие места имели следующий вид:

	?88 = Yt?(92) ? Yt^2O^3, YtX^3?		
177	?138 = La? = Di?(144) ?La^2O^3, LaX^3?	**Ce 140 (138?)** $CeCl^3$, Ce^2O^3 CeX^3, CeX^4, CeK^2X^6	142
	?178 = Er?(169) ?Er^2O^3, ErX^3?	?180 = Di? = La (187) ?DiO^2, DiX^4?	

Такое расположение свидетельствовало, что Менделеев пришел к окончательному выводу лишь относительно места церия и его атомного веса (Ce = 140). В отношении же иттрия, лантана, дидима, и эрбия он пока оставил вопрос открытым. В частности, он не мог решить, какой элемент — лантан или дидим — должен занять место в системе *перед* церием, а какой — *под* ним. Поэтому он оставил оба элемента одновременно и там и здесь, указывая лишь формулами состава окиси и солей на большую вероятность того, что перед церием должен стоять лантан, а под церием дидим. Но в другой таблице, помещенной, в изд. 1, с краю от только что рассмотренной (см. лицевую сторону вклейки), дано несколько иное расположение тех же элементов, а именно:

	Yt?		
	Di?	Ce	—
—	Er?	La?	

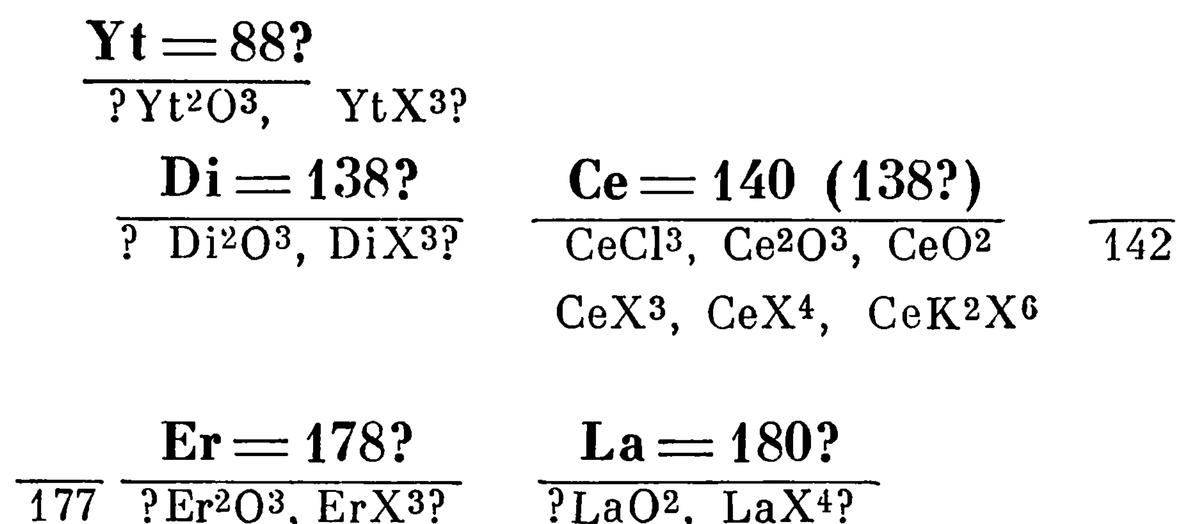
В табл. 1 и 2, помещенных в **ст. 7** (июль 1871 г.), Менделеев принял именно это последнее расположение данных пяти элементов, что отражено в предыдущей таблице (см. **доб. 1а**, стр. IV). Однако, готовя, по-видимому, изд. 2 «Основ химии», в середине или конце 1871 г. он внес новое исправление в соответствующую таблицу изд. 1: он перечеркнул красным карандашом напечатанные символы и цифры так, что в итоге получилось новое расположение пяти элементов со следующими атомными весами (причем и число 138 у церия оказалось зачеркнутым):



89 Yt	
La 139	Ce = 140
Er 170	Di = 175—190.

Это исправление Менделеев сделал в своем личном экземпляре ч. 2 изд. 1 «Основ химии», который хранится в его библиотеке в Музее-архиве при ЛГУ (т. 1010). Таблица воспроизведена в т. I Научного архива, стр. 218, *ф. 33* (см. *ф. 29* в настоящем томе).

Однако позднее, в изд. 2 своей книги Менделеев вернулся к тому расположению, которое он принял летом 1871 г. в **ст. 7.** В соответствии с этим он изменил указанное место таблицы так:



Yt = 88?
?Yt^2O^3, YtX^3?

	Di = 138?	**Ce = 140 (138?)**	
	? Di^2O^3, DiX^3?	$CeCl^3$, Ce^2O^3, CeO^2 CeX^3, CeX^4, CeK^2X^6	142
	Er = 178?	**La = 180?**	
177	?Er^2O^3, ErX^3?	?LaO^2, LaX^4?	

Остальные изменения в таблице, по сравнению с аналогичной таблицей из изд. 1, очень незначительны: 1) выпущена боковая таблица; 2) опущено заглавие; 3) пояснение обозначений, заключенное в фигурную рамку, помещено несколько ниже, чтобы знаки: H = 1 и HX оказались в одной строке не с формулами высших окислов (как это было в изд. 1), а с формулами водородных соединений и с самым водородом H = 1, стоящим в I группе; 4) занумерованы первые два ряда, причем типическим назван только один второй, но не второй и первый (ряд водорода) вместе, как это было в таблице изд. 1; 5) опущено указание на периоды; оставлены только ряды. (*Стр. 340/341*, оборот вклейки)

К доб. 3а. К стр. XII. Первая часть нового названия таблицы: «Периодическая система химических элементов» заменила собою первоначальные слова: «Опыт системы элементов»; вторая же часть — «основанная на их атомном весе и химическом сходстве» — сохранилась прежней.

Таблица воспроизводит основу таблицы элементов (без заглавия) из изд. 2 книги (доб. 2а) и соответственно табл. «Естественная система элементов Д. Менделеева» из изд. 1 (доб. 1а). Все детали прежней таблицы опущены, включая знак равенства, стоявший раньше между символом эле-

мента и атомным весом. По существу, в таблице 1877 г. (изд. 3) сделаны следующие изменения по сравнению с той, которая была издана в 1873 г. (изд. 2).

а) Включен галлий («68 Ga») на месте, где стояло «?68 = El?».

б) Изменены атомные веса у церия: вместо прежнего «Ce = 140 (138?)» поставлено «Ce 139»; у эрбия (с «178?» на «175»); у лантана (с «180?» на «138»); у дидима (с «138?» на «142?»); у титана: вместо прежнего «**Ti** = 48 (50?)» поставлено «Ti = 48»; у тория (с 231 на 234); у теллура: вместо прежнего **Te = 125** (128?)» поставлено «125 Te» и у атомного веса иттрия (88) снят вопросительный знак.

в) Изменено расположение редкоземельных элементов: вместо прежнего

Yt = 88 ?	
Di = 138 ?	Ce = 140 (138?)
Er = 178 ?	La = 180?

дано новое расположение этих пяти элементов

Yt =	88			
La?	138	Ce 139	Di?	142?
Er	175	? 180.		

Здесь вновь открылось свободное место для неизвестного аналога циркония с атомным весом 180 (т. е. для будущего гафния), как и в самой первой таблице (март 1869 г.) (**ст. 1 и 2, доб. 1а**).

г) Менделеев оставил предполагаемые значения атомных весов только на тех пустых местах системы, которые должны были занять не открытые еще элементы с достаточно уже определенно выявленными свойствами; таких мест в таблице оказалось всего шесть; это были: ?44, 72?, ?100, ?180, ?190, и ?237; такое выделение атомных весов у этих элементов выдвигало на первый план только те предсказания, которые можно было сделать более или менее точно и подробно; особый интерес представляет включение в число таких предсказаний экатантала (?237), т. е. будущего протактиния.

д) Для VIII группы введена формула состава водородных соединений (R^2H) в скобках; она помещена над вертикальным столбцом Fe—Ru—Os. Стоящая под нею формула высшего кислородного соединения (RO^4) тоже заключена в скобки. (*Стр. 342*)

К стр. 848. Таблица приведена в гл. 27 изд. 3 «Основ химии», причем ряд типических элементов помещен отдельно во всей остальной ее части. Эта таблица представляет собою, по существу, неполную таблицу из гл. 19.

изд. 1 (ч. 2) «Основ химии» (см. *стр. 376* в основном томе), а также, соответственно, боковую таблицу, помещенную в начале ч. 2 этой книги (см. **доб. 1а**, вклейку). По сравнению с неполной таблицей из изд. 1 здесь произведены следующие изменения: а) введены подзаголовки — «четные ряды» (для левой ее части) и «нечетные ряды» (для правой); б) добавлен Ga; в) исключен из таблицы Di, а на его место поставлен La; место же La оставлено пустым; г) убраны вопросительные знаки у Er, La и Y, причем символ иттрия записан Y, а не Yt, как раньше; д) среди металлов гр. I нечетных рядов произведено подразделение на два столбца: 1) Cu, Ag, Au и 2) Na, причем под Na поставлены точки, подчеркивающие, что это — не пустующие места в таблице, а занятые соответственно соседними с ними слева металлами, т. е. Cu, Ag, Au; е) на пустых местах, где можно было ожидать новых элементов, прежние черточки (тире) заменены вопросительными знаками (экабор, экасилиций, эка- и двимарганец, экацерий и экатантал), в остальных случаях оставлены прежние черточки (тире).

Название таблицы взято редакцией из текста, где сказано по поводу нее: «В прилагаемой таблице расположены все остальные элементы (кроме типических, приведенных выше. — *Ред.*) не по группам и рядам, а по периодам». (*Стр. 343*)

К стр. 855. Табл. 1 представляет собою значительно расширенную таблицу из гл. 6 изд. 1 «Основ химии» (ч. 1, стр. 199). Приведем эту последнюю ее без последней графы, в которой указываются расстояния между центрами атомов, вычисляемые как корень кубический из атомного объема:

	Li	Na	K	Cu	Ag	Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd
P	7	23	39	63,4	108	9,4	24	40	65,2	87,6	112
d	0,594	0,95	0,87	8,8	10,5	2,1	1,74	1,58	7,1	2,5	7,61
P/d	11,8	24,2	44,8	7,2	10,3	4,5	13,8	25,3	9,2	35,0	13,0

Табл. 1 составлена по данным диссертации Менделеева 1856 г. (см. **доб. 2j** и **2k**) и его сообщения, сделанного в августе 1869 г. (**ст. 3**), причем все данные сверялись с более поздними источниками. Готовясь к указанному сообщению (**ст. 3**), Менделеев произвел подробный пересчет значений атомных объемов для всех почти элементов, свел полученные им новые данные сначала частично, а затем полностью в ряды, соответствующие периодической системе элементов. Позднее, осенью 1870 г., в курсе лекций по общей химии Менделеев вновь составил «Таблицу элементов с их удельными объемами» (см. **доб. 3n**, *ф. 22*).

Составляя табл. 1 для изд. 3 своей книги, Менделеев, по-видимому, частично воспользовался своими прежними расчетами, пополнив их новыми

данными, например, добавив данные о цирконии, галлии, ниобии, лантане, дидиме и некоторых других элементах.

Место табл. 1 в гл. 27 изд. 3 «Основ химии» (см. **доб. 2q**). (*Стр. 344*)

К стр. 857. Табл. 2 составлена, по сути дела, совершенно заново, так как в изд. 1 приводились лишь разрозненные данные об удельных объемах окислов отдельных элементов в сопоставлении с удельными объемами других соединений тех же элементов (см. стр. 202 — 203 изд. 1 «Основ химии», ч. 2). Сводя эти данные вместе, получим следующую таблицу:

Формула	Na^2O	K^2O	MgO	CaO	ZnO	PbO	Cu^2O	CuO	Ag^2O
Вес частицы	62	94	40	56	81,2	233	132,8	79,4	216
Уд. вес	2,8	2,7	3,7	3,17	5,6	9,3	5,7	6,2	7,2
Объем частицы	22	35	11	18	15	24	25	13	32

При составлении табл. 2 Менделеев частично использовал данные из своих более ранних работ: 1856 г. (**доб. 2j** и **2k**), 1869 г. (**ст. 3**) и в особенности материалы лекций 1870—1871 гг., а также подготовительные материалы к **ст. 3** (см. Научный архив, т. I, стр. 240—241, 521—531, в частности *ф. 38* на стр. 528, представляющую собою периодическую систему элементов с объемами окислов, а также табл. с объемами окислов на стр. 572, 585 и 586—587). По сравнению с этими данными в табл. 2 не приведено почти никаких дополнительных сведений. Место табл. 2 в гл. 27 изд. 3 (см. **доб. 2q**). (*Стр. 345*)

К стр. 1432. Таблица образовалась из длинной таблицы в изд. 2 (**доб. 2а**, *стр. 341* в основном томе) при превращении ее из горизонтальной в вертикальную (в смысле расположения групп). Таблице дано новое название, аналогичное названию той, которая приведена в начале изд. 3 (там же, *стр. 342*). Отличие от таблицы в изд. 2 состоит в следующем: а) опущены атомные веса, оставлены одни символы элементов; б) типические элементы (набраны жирным шрифтом) вообще вынесены за ее пределы в качестве особого ряда от Н ... до F; в) включены номера групп (римские цифры), которые поставлены не над типическим рядом, а под ним; г) включен Ga; д) редкоземельные элементы расположены по-другому, но и не так, как в таблице, приведенной в начале книги (**доб. 3а**, стр. XII, *стр. 342* в основном томе):

Стр. XII:	La?	Ce	Di?	**Стр. 1432:**	La	Ce	?
	Er	?180			Er	Di?	

Это расположение воспроизводит те исправления, которые Менделеев сделал в т. 1010 своей личной библиотеки (см. Научный архив, т. I, стр. 217—218, *ф. 29*). (*Стр. 346*)

К доб. 4а. К стр. XV. Таблица озаглавлена так же, как длинная таблица, приведенная в конце ч. 2 изд. 3, с добавлением слова «химических» перед словом «элементов» (*стр. 346* в основном томе). Но по своей форме она не «длинная», а «короткая». Поэтому в качестве подзаголовка указано, что здесь дано «расположение элементов по группам и рядам». Но, как и в той таблице, здесь не приведены атомные веса, а только символы элементов. В остальном же в ней сохранены характеристики, какие имелись в другой таблице, помещенной в том же предыдущем издании (*стр. 342* в основном томе): указаны группы, ряды и формы водородных и высших кислородных соединений, причем формулы водородных соединений оставлены вверху, а кислородные перенесены в низ.

Изменения, по сравнению с таблицами предыдущего издания, внесены следующие: а) включен скандий (Sc); б) на место эрбия поставлен иттербий (Yb); в) у дидима, помещенного на место V—8, снят знак вопроса; г) место под церием IV—10 оставлено свободным; д) легкие элементы от H до Na набраны жирным шрифтом (как типические); е) опущен состав водородных соединений для гр. VIII (R^2H); ж) сняты скобки, в которые была заключена формула высших кислородных соединений для той же группы (RO^4). (*Стр 347*)

К стр. XVI. Название таблицы в основном то же, что и у «короткой» таблицы из предыдущего издания (*стр. 342* в основном томе), только вместо последних слов «и химическом сходстве» в изд. 4 сказано более пространно: «выражающая их сходство и соответствующая их способности к соединению с кислородом, водородом и др. элементами».

Данная таблица в отличие от предыдущей, является длинной. В соответствии с этим в качестве подзаголовка указано «расположение элементов по периодам» и добавлено пояснение: а) двойной чертой отделены типические элементы (от H до Na), у которых, кроме того, стоит знак равенства между символом элемента и значением атомного веса, и б) расположены «вверху таблицы элементы четных, внизу — нечетных рядов».

Номера групп повторены: вверху (от I до VII) и внизу, после VIII группы (тоже от I до VII), равно как и формулы высших кислородных соединений.

Кроме того, для типического ряда отдельно указаны четыре формулы водородных соединений: (H^4C), (H^3N), (H^2O) и (HF).

Выделены периоды аналогично тому, как это сделано в таблице, приложенной к ч. 2 изд. 1 (см. **доб. 1а**, вклейку); но там 1-й период охватывал элементы от Na до Cu; 2-й — от Cu до Ag и т. д., так что всего по-

лучалось пять периодов; типический же ряд был выделен особо и стоял вне какого-либо периода; в изд. 4 «Основ химии» 1-й период начинается с Li, т. е. включает в себя и типические элементы (за вычетом H), и заканчивается Cl, т. е. охватывает оба малых периода; 2-й период — от K до Br — представляет собой 1-й большой период; 3-й — от Rb до J — 2-й большой период; 4-й и 5-й—3-й большой период, включающий семейство редкоземельных элементов; наконец, 6-й период — последний большой период, включающий, как мы теперь знаем, семейство актиноидов. Таким образом, по сравнению с предыдущими таблицами, в изд. 4 имеется заметное приближение «длинной» таблицы элементов к современному ее виду.

Все атомные веса округлены до целых единиц, включая Be и Al (кроме одного Cl).

По сравнению с изд. 3 сделаны следующие дополнения и изменения:

а) вместо «?44» стоит «Sc 44»;

б) вместо «Co 59» стоит «Co 58»;

в) вместо «68 Ga» стоит «Ga 69»;

г) вместо «Yt 88» стоит «Y 89»;

д) вместо «?100, Ru 104» стоит« — —,Ru 103»;

е) вместо «125 Te» стоит «Te 125?»;

ж) вместо «Ce 139, Di? 142?» стоит «Ce 142, Di 146»;

з) вместо «Er 175,?180» стоит «Yb 173,»;

и) вместо «?190,Os 193, Ir 195, Rt 197, Au 197» стоит «—, Os 192?, Ir 193, Pt 195, Au 196»;

й) вместо «207 Pb, 208 Bi» стоит «Pb 206, Bi 209»;

к) вместо «Th 234» стоит «Th 231».

Вторично таблица помещена в самом конце изд. 4, на стр. 1158. (*Стр 348*)

К стр. 679. Таблица почти полностью совпадает с аналогичной таблицей из изд. 3 (см. *стр. 343* в основном томе). Изменения сделаны только в трех местах: а) включен Sc; б) вместо Er поставлен Yb; в гр. V (рядом с Ce) помещен Di. Кроме того, Na приведен дважды: среди типических элементов и в малом периоде среди остальных элементов. (*Стр. 349*)

К стр. 686. Табл. 1 воспроизводит соответствующую табл. 1 из гл. 27 изд. 3 «Основ химии» (см. *стр. 344* в основном томе). Отличие ее в том, что, во-первых, удельные объемы простых тел расположены согласно периодической системе элементов (ср. выше, **доб. 4а**, *стр. 348* в основном томе); во-вторых, для C, P и S выбраны объемы таких модификаций, у которых значения плотности максимальные (вместо двух значений, приводившихся в изд. 3); в-третьих, некоторые данные уточнены и дополнены.

В частности, изменения сделаны у следующих простых веществ: а) у Be

приведено новое значение плотности (d = 1,64) вместо прежнего (2,1); соответственно значение удельного объема возросло с 4,5 до 5,5; б) включены значения плотностей и удельных объемов N и O, отсутствовавшие вовсе в изд. 3; это связано с тем, что в 1879 г. Пиктэ и Кальетте впервые получили жидкий воздух; в) для экасилиция выставлено предположительное значение удельного объема: 12?, чего не было сделано в изд. 3; г) для Ag указано d = 10 (вместо d = 10,5 в изд. 3), но значение удельного объема оставлено прежним (v = 10); д) у значений плотности для Ba, La, Ce и Di сняты знаки вопроса, стоявшие в предыдущем издании; е) для Os приведено новое значение d = 22,5 (вместо прежнего d = 21), но значение удельного объема оставлено без изменения (v = 9); ж) для U вместо прежнего d = 18,4 приведено новое значение d = 18,1. (*Стр. 350*)

К стр. 687. Табл. 2 воспроизводит соответствующую табл. 2 из гл. 27 изд. 3 «Основ химии» (см. *стр. 345* в основном томе). Отличие ее от предыдущей в том, что, во-первых, в ней, как и в табл. 1, удельные объемы окислов располагаются согласно периодической системе элементов (см. выше, *стр. 348* в основном томе); во-вторых, формулы состава окислов вынесены на край таблицы (как это Менделеев делал обычно в таблицах, изображающих периодическую систему), а внутри указаны лишь соответствующие элементы; в-третьих, внизу приведены данные для закисей и перекисей, как это Менделеев сделал еще в 1871 г. (см. **ст.** 8, *ф. 13* на *стр. 179* в основном томе); в-четвертых, у некоторых окислов (по сравнению с изд. 3), значения плотностей округлены (H^2O, H^2O^2, SiO^2, SO^3), у других — опущены вовсе (CoO, Co^2O^3, Sb^2O^3, BaO^2), у третьих — введены вновь (Li^2O, N^2O^5, Sc^2O^3, In^2O^3), у четвертых — уточнены (CO^2, Y^2O^3, Ag^2O^3, La^2O^3, CeO^2, Hg^2O, ThO^2, UO^2), в частности у Be плотность оказалась не 2,1, а 1,64, в связи с чем удельный объем — не 4,5, а 5,5. Прим. 1 и 2, бывшие в изд. 3, опущены, и добавлено новое примечание об Yb. (*Стр. 351*)

К доб. 5а. К стр. VII. Помещенная здесь периодическая система представляет собой короткую таблицу элементов, расположенных «по группам и рядам». По сравнению с соответствующей таблицей в изд. 4 (см. **доб. 4а**, *стр. 347* в основном томе) в таблице изд. 5 произведено два изменения: 1) добавлен Ge и 2) поставлен знак вопроса у Di. (*Стр. 352*)

К стр. VIII. Помещенная здесь периодическая система представляет собой длинную таблицу элементов, распределенных «по периодам». По сравнению с соответствующей таблицей из изд. 4 (см. **доб. 4а**, *стр. 348* в основном томе) в таблице изд. 5 произведены следующие изменения: 1) изменен заголовок; 2) все периоды разделены на две группы: малые (1-й и 2-й) и большие (с 1-го по 5-й); 3) снята двойная черта, отделявшая в изд. 4

типические элементы от остальных; в изд. 5 добавлено название «типический или 1-й малый период»; 4) включен Ge 72, открытый в 1886 г.; 5) изменены атомные веса у Co с 58 на $58^1/_2$, у Ga с 69 на 70, у Ce с 142 на 140, у Os с 192? на 191, у Pt с 195 на 196, у Au с 196 на 198, у Bi с 209 на 208, у Tb с 231 на 232; 6) снят знак вопроса у Te 125; 7) исключен вовсе из таблицы Di 146, стоявший в изд. 4 в гр. V. (*Стр. 353*)

К стр. 461. [Таблица приведена в гл. 15 изд. 5 «Основ химии». Она мало чем отличается от аналогичной таблицы, помещенной в гл. 27 изд. 4. Изменения, по сравнению с этой последней, состоят в следующем: а) добавлен Ge; б) убраны все вопросительные знаки, стоявшие наряду с черточками, и на их месте поставлены черточки; в) поставлен знак вопроса у Di; г) Na перенесен окончательно к типическим элементам, в связи с чем ликвидировано раздвоение гр. I у элементов нечетных рядов; д) типические элементы, которые в издании 4 «Основ химии» находились в одном общем ряду от H до Na расположены теперь в три ряда: H, Li—F и Na, Mg..., причем Mg повторяется дважды: среди типических элементов и в малом периоде среди других элементов. В изд. 6 «Основ химии» (стр. 442) эта таблица воспроизведена без всяких изменений; добавлены лишь номера групп, кроме гр. VIII (римскими цифрами). В связи с тем, что других изменений в указанной таблице, при ее воспроизведении в изд. 6, сделано не было, она не приводится в **доб. 6а**. (*Стр. 354*)

К вклейке. Такая сводная таблица впервые появилась в изд. 5. Мысль о том, чтобы в одной таблице отразить не только атомные веса, но и значения других свойств элементов и их соединений, подчиняющихся закону периодичности, возникла у Менделеева, по-видимому, уже в день открытия этого закона (17 февраля 1869 г.), когда он стал оперировать карточками, на которых были записаны сведения о каждом элементе. Первой попыткой выразить в табличной форме эту идею было составление табл. «Естественная система элементов Д. Менделеева» (см. *ф. 12* на *стр. 68* в основном томе) и последующее ее опубликование в вып. 4 изд. 1 «Основ химии» (**доб. 1а**, вклейка); эта таблица была повторена в изд. 2 «Основ химии» (**доб. 2а**, оборот той же вклейки). Но в такой форме в итоге удалось выразить (кроме атомных весов) лишь состав некоторых соединений с указанием на их летучесть и растворимость.

Вслед затем Менделеев предпринял другую попытку в этом же направлении: отказавшись от мысли выразить более подробные данные об отдельных элементах в виде дополнительных включений в периодическую систему, он перенес их из «Естественной системы элементов» в «Список простых тел». Сделал он это в ч. 1, изд. 3 «Основ химии» (см. **доб. 1q**). При этом данные об атомных весах, составе соединений и их физических свой-

ствах были объединены с данными о внешнем виде свободных элементов (простых веществ), их распространенности в природе, изученности и применимости в практической жизни. Наряду с этим в изд. 3 (ч. 2, стр. 855 и 857) появились две таблицы удельных объемов простых тел и окислов, причем в последней присутствовали и данные о закисях и о перекисях; первая же воспроизводила с небольшими отклонениями длинную таблицу периодической системы элементов. Обе эти таблицы сохранились в изд. 4 (ч. 2, стр. 686 и 687), причем им была придана уже совершенно определенная, а именно длинная форма периодической системы. «Список простых тел» в изд. 4 (стр. 57—61) сохранился от изд. 3 почти без всяких изменений.

В изд. 5 автор произвел коренное изменение в этих таблицах и списках; он вновь вернулся к исходному варианту «Списка простых тел», оставив в нем лишь сведения о внешнем виде, распространенности, изученности и практической используемости простых веществ (как это было в изд. 1), опустив все сведения о составе и свойствах их соединений и оставив лишь данные об атомных весах. Последние сохранялись и в изд. 6, но были опущены в изд. 7 и 8. Точно так как же к изд. 5 были опущены обе таблицы удельных объемов. Все эти опущенные данные Менделеев сосредоточил в особой таблице (см. **доб. 5 а**, вклейку), которую он пополнил и многими другими данными. При этом он отказался от идеи располагать их в форме длинной (а тем более — короткой) таблицы периодической системы и принял расположение в один общий ряд, в порядке возрастания атомных весов.

Центральную часть сводной таблицы (ее стержень) составляют набранные жирным шрифтом величины атомных весов и обозначения форм соединений. При этом слева от атомных весов указаны формы водородных и металлоорганических соединений, а справа — формы солеобразных окислов. При таком расположении, во-первых, ясно выступает периодичность изменения состава (формы) высших солеобразующих окислов в их зависимости от атомного веса и, во-вторых, дополнительный характер валентности по H по отношению к валентности тех же элементов по O. Кроме того, у окислов сделаны отметки, указывающие на их основность или кислотность.

Правую сторону таблицы заняли данные о свойствах высших солеобразующих окислов, входившие в табл. 2, гл. 27, изд. 3 и 4, с добавлением вычисленного объема, приходящегося на один атом O в каждом из таких окислов; левую сторону — данные о свойствах простых веществ (и среди них — об удельных весах и удельных объемах), входившие в табл. 1 гл. 27 изд. 3 и 4, а кроме того, о точках плавления и коэффициенте линейного расширения твердых веществ. Все эти данные касаются измеримых физических и химических свойств, т. е. таких, которые имеют определенные количественные значения. Это означает, что Менделеев сосредоточил в указан-

ной таблице лишь этого рода свойства, отделив их от других, которые еще не перешли к тому времени в разряд измеримых.

Рассматриваемая таблица стала прототипом аналогичных таблиц во всех последующих изданиях «Основ химии». (*Стр. 352—353*, вклейка)

К доб. 6а. К стр. X. Таблица ничем не отличается от соответствующей короткой таблицы в изд. 5 (**доб.** 5а, *стр. 352* в основном томе); сделано лишь одно редакционное изменение — формулы водородных соединений приведены не вверху таблицы (как это было в изд. 5), а внизу. (*Стр. 355*)

К стр. XI. По сравнению с соответствующей длинной таблицей в изд. 5 (**доб.** 5а, *стр. 353* в основном томе) в этой таблице (изд. 6) произведены следующие изменения: а) место каждого элемента характеризуется не только атомным весом, но и совокупностью всех его свойств и соотношений с другими элементами; с этой целью место каждого элемента обозначено той страницей «Основ химии», на которой дано описание данного элемента и его соединений; это нововведение является самым важным в данной таблице; оно подчеркивает, что определяющим признаком элемента является вся совокупность его свойств и отношений с другими элементами, выражаемая его местом в периодической системе; б) вместо периодов (больших и малых), которые были даны в таблице в изд. 5, здесь указаны ряды; в) в таблице добавлено указание на два отсутствующих элемента: «?99» и «?178» (последний есть будущий гафний Hf = 178, аналог Ti и Zr); г) опущен «? Di 142», бывший в таблице в изд. 5; д) изменены атомные веса следующих элементов (в скобках указаны прежние атомные веса, бывшие в изд. 5): Co 59 ($=58\frac{1}{2}$), Ni 59,5 (= 59), Cu 64 (= 63), Rb 86 (= 85), Sr 88 (=87), Zr 91 (= 90), Ru 102 (= 103), Rh 103 (= 104), In 114 (= 113), Sn 119 (= 118), Ta 183 (= 182), Os 192 (= 192), Au 197 (= 198), Pb 207 (= 206), Bi 209 (= 208), U 239 (= 240); е) введено обозначение распространенности элементов природе и их применимости в практике путем подчеркивания их символов и атомных весов двумя или одной чертой; ж) к прежнему названию таблицы в изд. 5 добавлены слова: «Периодическая система и». (*Стр. 356—357*)

К стр. 455. См. **ст.** 8 и реферат о надсерной кислоте в **доб. 2i.** (*Стр. 358*)

К стр. 456—457. Основу этой сводной таблицы составляет аналогичная таблица, помещенная в изд. 5 (**доб.** 5а, *стр. 352/353* в основном томе). От этой предыдущей она отличается во многих отношениях:

а) центральная часть таблицы в изд. 5 (атомные веса и формы соединений) перенесена в изд. 6 на ее левую сторону и тем самым отделена от

остальных свойств веществ, изменяющихся периодически; при этом вместо цифр, указывающих число атомов H и O (а также групп CH^3), соединенных с данным элементом, в изд. 6 приведены сами формулы соответствующих соединений;

б) формы солеобразующих окислов дополнены формами солеобразных соединений, но опущены указания у окислов на их кислотность или основность, а также формы окислов, не существующих в свободном виде;

в) у отдельных элементов внесены следующие изменения в части форм их соединений: у C добавлены водородные соединения C^2H^6, C^2H^4 и C^2H^2 и окисел CO; у N—N^2H^4, NO и NO^2: у O—OX^2; у F—FZ; у Si—Si^2E^6; у P—P^2H^4; у Ti—TiX^2; у Cr—CrO^2; у As—AsS и AsS^2; у Br—BrOZ; у Ru—RuO^3Z;

г) атомные веса, которые в изд. 5 были округлены до целых единиц, приведены с десятыми и даже в ряде случаев в сотыми долями и с указанием (в скобках) имен химиков, их определивших;

д) в изд. 5 в соответствующих местах таблицы дано в скобках лишь число неизвестных элементов; в изд. 6 между Mo и Ru указан Em = 99 с формой EmO^3Z, а между Ce и Ta даны как мало известные Di и Yb и указано, что существует еще 15 неизвестных элементов;

е) кроме высших водородных соединений и солеобразующих окислов, в изд. 6 добавлены перекиси и низшие водородные соединения;

ж) данные о свойствах высших солеобразующих окислов, как и о коэффициенте линейного расширения простых веществ, которые имелись в изд. 5, опущены; в связи с этим в изд. 6 (см. гл. 15, стр. 453) восстановлена табличка удельных объемов окислов с указанием в последних объема кислорода; она содержит данные, которые стояли с правой стороны таблицы в изд. 5; при этом некоторые числа уточнены (напр., у H, C и других элементов);

з) из всех свойств (кроме атомных весов и форм соединений в изд. 6 остались лишь данные об удельных весах, удельных объемах и точках плавления простых веществ, которые по сравнению с изд. 5 в ряде случаев уточнены (напр., у H, C, O и других элементов), а у некоторых элементов (напр., удельный вес у F и точки плавления у Sc, Nb, Mo) они появились впервые;

и) таблица названа иначе, чем в изд. 5 (уже в самом названии подчеркнута периодическая зависимость состава соединений и свойств простых тел от атомного веса элементов); изменены названия граф (столбцов); опущены названия элементов (оставлены одни их символы);

й) пояснения и примечания к таблице составлены заново.

Позднейший вариант сводной таблицы, приведенный в изд. 7 и 8 «Основ химии» (см. *стр. 305—306* в основном томе), представляет собою

видоизменение данной, находящейся в изд. 6 этой книги. Ее изменение шло в сторону упрощения: а) опущены все данные о формах соединений элементов, кроме высших водородных (и металлоорганических) и высших солеобразных соединений (в том числе и окислов); только в редких случаях указываются низшие формы, например NX, CeX, MnX^2, CuX, BrX, RuX^2, JX, OsX^3, AuX, BiX^2; б) опущены имена химиков, определявших атомные веса; название таблицы опущено, заголовки граф (столбцов) упрощены; в) таблица пополнена: инертными газами; более подробной характеристикой редкоземельных элементов (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Tu, Yb); указанием на неизвестные элементы с атомными весами от 208 до 232, к которым, «вероятно, относится радиоактивный Rd = 224», и на двимарганец 188?; новыми данными о составе частиц простых веществ; г) кроме того, пополнены и уточнены сведения о свойствах простых веществ, а некоторые данные введены вновь (напр., точка кипения для F). *Стр.* (*360—361*)

К доб. 7а. К стр. IX. Таблица представляет собой существенное видоизменение соответствующей ей длинной таблицы в изд. 6 (**доб. 6а,** *стр. 356—357* в основном томе): а) основным изменением является *включение в нее группы инертных газов* (нулевой группы), благодаря чему вся периодическая система приобрела более завершенный характер; особенно это касается ее 1-го ряда, который до тех пор состоял всего из одного элемента (H); теперь этот ряд обрел и свое окончание (He); б) 2-й ряд («типические элементы») опущен вниз и поставлен рядом с 3-м (Na—Ar); это вызвано тем, что в противном случае Ne оказался бы не в гр. 0, а в гр. VIII; таким образом, и в отношении графического расположения элементов включение инертных газов в периодическую систему позволило придать ей более стройный и законченный вид; в) в таблицу включен открытый в 1898 г. М. Склодовской-Кюри и П. Кюри радий (Rd = 224); г) сняты «Di 142» и «?178», стоявшие в изд. 6; д) атомный вес Ni вновь округлен до 59 (вместо 59,5 в изд. 6); е) атомный вес Te приравнен к атомному весу J (Te = 127 вместо 125 в изд. 6); для аргона, введенного в таблицу, принят Ar = 38 с тем, чтобы этот элемент мог стать перед K = 39,1; ж) у многих атомных весов введены десятые доли атомной единицы, а у некоторых — сотые (Li, N, O, Na, S, Cl, Br) и даже тысячные (H); з) из крупных изменений в значениях атомных весов, по сравнению с изд. 6, следует отметить следующие (в скобках указаны их значения в изд. 6): Rb = 85,4 (86); La = 139 (138); Os = 191 (192); Pt = 194,9 (196); Bi = 208,5 (209); и) опущена нумерация рядов, бывшая в изд. 6, и введено лишь обозначение элементов типических, четных и нечетных рядов; й) введены вновь формулы водородных и высших солеобразных соединений с их общим наименованием, причем к словам «водородные соединения» добавлено «газообразные» (в связи с тем,

что для щелочноземельных металлов были получены нелетучие соединения с H); к) таблице дано новое название, отличное от того, какое дано в изд. 6; л) она подписана именем ее автора и датирована (1869—1902 гг.). (*Стр. 362—363*)

К стр. X. Таблица является короткой; по сравнению с предыдущей (см. **доб. 7а**, *стр. 362—363* в основном томе) в ней гр. 0 помещена не в конце периодов (в табл. справа), а в их начале, перед гр. I (в табл. слева); вследствие этого 1-й ряд вновь оказался состоящим из одного H. Отсутствие соединений у инертных газов указано символом R (а не 0, как в предыдущей табл.). Наконец, в ней опущен «? = 99», стоявший в предыдущей таблице).

По сравнению же с соответствующей ей короткой таблицей в изд. 6 (**доб. 6а**, *стр. 355* в основном томе), в ней (в изд. 7) произведены следующие изменения: а) основное — это выделение столбца для гр. 0 перед гр. I и заполнение его инертными газами; б) включены в таблицу Rd 224 и исключен из нее Di; в) помещены Cu, Ag и Au в скобках в гр. VIII и без скобок, как на основном месте, в гр. I, с их атомными весами, а не наоборот, как было в изд. 6 и во всех предыдущих; г) включены атомные веса и названия элементов; д) к названию «высшие водородные соединения» добавлено «газообразные», а к «высшие окислы» — «солеобразные»; е) в названии таблицы слово «Расположение» (в изд. 6) заменено словами «Периодическая система». (*Стр. 364*)

К стр. 460. Таблица, по сравнению с соответствующими таблицами в изд. 5 и 6, мало изменилась. Внесенные в нее поправки сводятся к следующему: а) нумерация групп распространена и на гр. VIII, чего не было в изд. 6, а в изд. 5 вообще не было никакой нумерации групп; б) снят Di?, и его прежнее место (рядом с Се) оставлено пустым. (*Стр. 365*)

К доб. 8а. К стр. VII. В этой таблице, по сравнению с аналогичной ей длинной таблицей в изд. 7 (**доб. 7а**, *стр. 362—363*), произведены незначительные изменения: а) уточнены значения атомных весов у следующих элементов (в скобках указаны их значения в изд. 7): N = 14,01 (14,04); Al = 27,1 (27,0); Si = 28,2 (28,4); K = 39,15 (39,1); V = 51,2 (51,4); La = 138,9 (139); Ce = 140,2 (140); Pt = 194,8 (194,9); Rd = 225 (224); Th = 232,5 (232); U = 238,5 (239); б) нулевая группа помещена дважды: на прежнем месте, внизу таблицы, под галоидами (гр. VII), и сверху каждой половины таблицы — короткой и длинной, над щелочными металлами (гр. I); тем самым эта длинная таблица приведена в соответствие с короткой, помещенной на стр. VIII изд. 8 (см. **доб. 8а**, *стр. 368* в основном томе); в) к названию «типические элементы» добавлено «легчайшие»; г) к названию таблицы до-

бавлено «и веса их атомов»; д) подпись и дата перенесены на короткую таблицу (ср. *стр. 368* в основном томе). (*Стр. 366—367*)

К стр. VIII. В этой таблице, по сравнению с аналогичной ей короткой таблицей в изд. 7 (см. **доб. 7а**, *стр. 365* в основном томе), сделаны следующие мелкие изменения: а) уточнены значения атомных весов для нескольких элементов (см. предыдущее примечание); б) перенесены в нее подпись и дата (1869—1905 гг.). (*Стр. 368*)

К стр. 255. Эта таблица, помещенная уже в гл. 15 изд. 8 «Основ химии», воспроизводится здесь для полноты таблиц аналогичного типа, включенных в **доб. А.** По сравнению с аналогичной ей таблицей из изд. 7 в ней произведены следующие изменения: а) включены инертные газы и добавлен номер их группы (0); б) в тексте гл. 15, непосредственно перед данной таблицей, проведено разделение периодов на малые и большие, соответственно чему в таблицу внесены редакцией обозначения (сбоку); в) к типическим элементам отнесены H и оба малые периода, включая в них He и Ne, в связи с чем часть второго малого периода (от Mg до Cl) повторена дважды: среди типических элементов и среди остальных, составляющих нечетные ряды в периодической системе. (*Стр. 369*)

К добавлениям B

Дополнительно к фрагментам из изд. 1 «Основ химии», включенным в основной том, см. **доб. O.**

Отдельные выпуски изд. 1 «Основ химии» и вся книга в целом рецензировалась в русских журналах того времени: вып. 1 — в Отечественных записках, № 11, отд. II, 1868, стр. 70—73; вып. 1 и 2 (т. е. вся ч. 1) — во Всемирной иллюстрации, т. II, № 33, 1869, стр. 111—112; вся книга (рецензия К. Лисенко) — в Горном журнале, № 9, 1871, стр. 482—484.

Комментариями к изд. 1 «Основ химии» может служить т. I Научного архива, особенно публикация 7: «Планы „Основ химии“ Д. И. Менделеева в их связи с периодическим законом (1869—1870 гг.)», а также подготовляемый к печати т. II Научного архива, в который будут включены экспериментальные работы и лекции Менделеева по химии в их связи с периодическим законом (1869—1871 гг.).

К доб. 1b. К стр. 806. См. **доб. 4о.** (*Стр. 373*)

К стр. 808. См. **доб. 4о.** (*Стр. 374*)

К доб. 2b. К стр. 812. По поводу ангидридов OsO^4 и RuO^4 в той же главе говорилось:

[815] «*Осмий и рутений*, как марганец, образуют еще более высокие формы окисления и представляют в этом отношении наиболее разнообразия.

Они дают не только RX^2, RX^3, RX^4 и RO^3,но еще *высшую*, ни в каком другом ряде не встречающуюся *форму окисления* RO^4, чрезвычайно характерную в том отношении, что в этом составе OsO^4 и RuO^4 представляют вещества летучие и слабокислотные. В этом отношении они наиболее подобны марганцевой кислоте, которая также обладает некоторую летучестью *. Эта последняя форма окисления для осмия и рутения, а в особенности для осмия, получается сравнительно легко действием окислителей. Она отвечает виду RX^8, хотя для него нет галоидных соединений, как SO^3 отвечает SX^6, хотя нет SCl^6... [826] По этой последней форме (т.е. переходя в низшую и высшую формы окисления. — *Ред.*) реагируют осмий и рутений, способные давать *высшие формы окисления* OsO^4 и RuO^4, а потому сущность реакции распадения для них представится равенством: $2OsO^3 = OsO^2 + OsO^4$. Эта последняя форма окисления столь своеобразна, что о ней мы скажем вскоре гораздо подробнее, а теперь пока заметим, что ни Pt—Pd, ни Jr—Rh не дают такой формы окисления. Из этого можно бы заключить, что Os—Ru будут элементами вообще труднее восстанавливаемыми, чем Pt, но на деле не так... [827] Столь же между собою сходны осмий и рутений. Осмий дает при действии сухого хлора $OsCl^4$, но этот последний с водою (или осмий с влажным хлором) дает OsO^4, вероятно по уравнению $3OsCl^4 + 6H^2O = 2\ OsO + OsO^4 + 6\ HCl$, хотя большая часть и разлагается тогда на $Os(OH)^4$ и 4HCl, т. е. как хлорангидрид кислоты. Вообще в осмии этот кислотный характер более, чем в Pt, Jr. Выделив хлор, $OsCl^4$ дает непрочную $OsCl^3$ и прочную растворимую соль $OsCl^2$, отвечающую по свойствам и реакциям $PtCl^2$. Таков же по отношению к галоидам рутений. Вот важнейшие для понимания форм соединения факты, относящиеся до платиновых металлов. Их можно представить себе в виде следующего сопоставления.

	Тип RX	Тип RX^2	Тип RX^3	Тип RX^4	Тип RX^6	Тип RX^8
Pt и Pd	Pd^2O, PdH	RCl^2, RO	не дают	RCl^4, RO^2	не дают	не дают
Ir и Rh	не дают?	мало извес.	RCl^3, R^2O^3	RCl^4, RO^2	$RO^2(OK)^2$	не дают
Os и Ru	не дают?	RCl^2, RO	RCl^3, R^2O^3	RCl^4, RO^2	$RO^2(OK)^3$	OsO^4, RuO^4

Итак, все платиновые металлы, как и Pt сама, дают по крайней мере две степени окисления и низшие степени более основны, чем высшие. Для каждой пары металлов, т. е. Pt—Pd, Jr—Rh, Os—Ru, высшие формы окисления и охлорения происходят легче, полнее и совершеннее для более тяжелого металла Pt, Jr, Os, чем для легкого Pd, Rh, Ru». (*Стр. 378*)

* По поводу аналогии между марганцем, с одной стороны, рутением и осмием, с другой, см. примечание в ст. 7 в основном томе, *стр. 157*, и *ф. 3*, там же, *стр. 19*. — *Ред.*

К стр. 832. Вопрос о высших солеобразующих окислах рутения и осмия представлял для Менделеева исключительный интерес в связи с построением «Естественной системы элементов». С этим была связана возможность придать системе необходимую законченность, которая еще отсутствовала не только в феврале и марте 1869 г. (см. **ст. 1** и 2), но и в августе (см. **ст. 3**) и октябре (см. **ст. 4**) того же года. Обладая формулой RO^4, названные окислы тем самым служат прямым обоснованием выделения VIII группы в системе.

К мысли обозначить эту группу как восьмую Менделеев пришел, повидимому, осенью 1870 г. Первая из известных таблиц элементов, в которой стоит над этой группой римская цифра VIII, приведена в Научном архиве, т. I, стр. 138. Но в таблице, составленной, по всем данным, незадолго до того (см. *ф. 11, стр. 63* в основном томе), гр. VIII еще отсутствует.

В первых листах вып. 4 «Основ химии» (изд. 1), которые были написаны примерно в середине 1870 г. и тогда же, по-видимому, были отпечатаны, сказано в разделе «Хлористая сера»:

«Заметим еще, что высшая известная форма кислорода есть O^3 и что поэтому, нам кажется, и нет ни в одном соляном окисле, содержащем один атом элемента, более трех атомов кислорода», (Д. Менделеев, Основы химии, ч. 2, СПб., 1871, стр. 515).

Позднее, очевидно, уже осенью 1870 г., слова «и нет ни в одном» Менделеев подчеркнул в своем личном экземпляре и против этого места записал на полях «OsO^4». Следовательно, когда он писал первые главы вып. 4 книги и держал их корректуру, он еще не пришел к мысли о существовании высшего солеобразующего окисла типа RO^4, а потому тогда выделение VIII группы в системе не было еще оправдано. Лишь позднее, когда Менделеев делал указанную выше пометку на полях, он пришел к этой мысли.

Однако задолго до того, в конце 50-х или в самом начале 60-х годов, Менделеев сделал очень интересную запись на обратной стороне бумажной обложки, в которую он вплел таблицы из своей магистерской диссертации «Удельные объемы». Эта запись гласила:

«Δ паров Os кислоты = при 246°—286°

8,89 — 8,87 = 2 объема»

(плотность определялась по отношению к воздуху = 1).

Для молекулярного веса ангидрида осмиевой кислоты эта величина дает значение 257,5. Принимая атомный вес осмия Os=195, получаем, что на кислород остается 62,5 атомных единиц, что отвечает четырем атомам O, так как $16 \times 4 = 64$. Однако в то время Менделеев таких выводов еще не делал, тем более что для осмия он тогда принимал атомный вес вдвое меньший (Os = 99,5). (*Стр. 379*)

К стр. 833. В оригинале напечатано «родий» вм. «рутений». В своем личном экземпляре книги Менделеев от руки внес соответствующее исправление, которое учтено редакцией.

Среди упомянутых на этой же странице химиков, которые занимались изучением четырехокисей осмия или рутения, назван Струве. Струве занимался определениями атомных весов некоторых элементов, в результате чего пришел к выводу, что гипотеза Праута не подтверждается опытными точными данными. (См. Г е н р и х С т р у в е. Рассуждение об определении веса атома некоторых простых тел, СПб., 1850, тип. СПб. Академии наук). (*Стр. 380*)

К стр. 835. Здесь не только изложена суть периодического закона, но и выдвинуто определенное его физическое, хотя и гипотетическое объяснение, которое исходит из допущения: а) сложности химических элементов и образования их из *ультиматов*; б) делимости и разрушимости атомов; в) выделения энергии при образовании тяжелоатомных элементов из ультиматов, обусловливающей малую активность таких элементов; г) динамического представления, но не статического, относительно природы элементов и веса; д) сходства строения макро- и микрокосмоса, вытекающего из сравнения атомов и молекул с астрономическими телами и системами.

В этих положениях — ключ к пониманию всего дальнейшего прогресса в учении об атомах и элементах и о периодическом законе. Высказанные здесь идеи перекликаются с другими работами Менделеева того времени и позднейшими:

1) мысль о том, что природа элементов и причина периодического закона раскроется в связи с отказом химии от статических представлений и подчинения ее динамическому направлению, выражена в **ст. 6** (*стр. 101* в основном томе) в ноябре 1869 г., т. е. примерно тогда же, когда писалась гл. 19 «Основ химии» (ч. 2). Этой идеей Менделеев руководился в своей критике упрощенной, грубо механистической концепции атомности (валентности), согласно которой валентные связи следует представлять наподобие жестко-закрепленных стержней, соединяющих атомы наглухо и неподвижно;

2) идея о том, что при образовании (или превращении энергии) должна выделяться энергия, связанная с весом (массой) атомов, получила развитие в **ст. 7.** (*стр. 157—158* в основном томе) в июле 1871 г. Этой мыслью Менделеев руководствовался в своей критике упрощенной, чисто механистической гипотезы Праута, которую он всегда отвергал как «арифметическую», т. е. односторонне количественную;

3) идею сложности и превращаемости элементов Менделеев со временем стал считать не нашедшей опору в естествознании; но он и впоследствии признавал, несмотря на свое скептическое отношение к этой идее, что до-

казательство взаимного превращения элементов помогло бы раскрыть причину их периодической зависимости, как он об этом писал в 1897 г. (**доб. 2f**);

4) идея сходства мировых форм (макро- и микрокосмоса — мира звезд и планет и мира атомов) особенно подробно была развита Менделеевым в 1889 г. (**доб. 1h**) и в «Основах химии» начиная с изд. 5 (1889 г.) вплоть до изд. 8 (**доб. 5 h**, *стр. 597—603* в основном томе).

Таким образом, на стр. 833—835 изд. 1 «Основ химии» (ч. 2) изложена как бы программа дальнейших теоретических исследований Менделеева в связи с периодическим законом. (*Стр. 382*)

⊙⊙ Далее после абзаца в «Основах химии» шел следующий текст:

«Относительно плотности пара осмового ангидрида известны определения Девилля, который нашел ее равною 8,88 по отношению к воздуху, т. е. по отношению к водороду она равна 128, а потому вес частицы должен быть близок к 256, формула OsO^4 соответствует частичному весу около 262, а плотности около 131. (См. выше, комментарий ⊙⊙ к стр. 832. — *Ред.*)

Здесь не следует упустить, что низшие окислы осмия, рутения, а равно и других элементов платинового ряда нелетучи, а в других случаях явление иное. Сравнивая SO^2—SO^3, As^2O^3—As^2O^5, P^2O^3—P^2O^5, CO—CO^2 и т. п., видим явление обратное: высший окисел менее летуч, чем низший. Здесь есть и летучие элементы S, As, P и нелетучие, как C, а потому нельзя объяснить такое явление чем-либо иным, как увеличением веса частицы, производящим труднейший разрыв частей при образовании высшей формы соединения. Для осмия все окислы, кроме высшего, нелетучи, из чего должно думать, что эта высшая форма составлена проще низших. Может быть OsO^2 относится к OsO^4 так, как C^2H^4 к CH^4, т. е. может быть низший окисел есть Os^2O^4 или представляет еще высшую полимерность, и тогда будет понятно, что, [836] имея большой частичный вес, низшие окислы менее летучи, чем высшие, подобно тому как это видим между N^2O и NO». (*Стр. 382*)

К доб. 3b. К стр. 940. Начало заключения см. в **доб. 5o.** (*Стр. 382*)

К стр. 942. Здесь дано определение химии, которое в основе сохраняет свое значение до настоящего времени и в принципе совпадает с ее определениями как науки о движении атомов, поскольку атомы суть мельчайшие частички химических элементов. Указанное определение существенно отлично от определения химии как науки о веществе и его превращениях, которое утратило в настоящий момент свою адэкватность вследствие развития ядерной физики, изучающей еще более глубокие превращения вещества, нежели химические. (*Стр. 385*)

⊙⊙ Здесь в примечании сформулирована та же программа дальнейшей разработки периодического закона и его приложений к различным разделам химии, как и в **ст. 7**, на *стр. 124* в основном томе, примечание. (*Стр. 385*)

⊙⊙ Конец заключения см. в **доб. 5о**. (*Стр. 385*)

К добавлениям С

Менделеев не любил споров по приоритетным вопросам и выступал по ним крайне редко, когда его к этому вынуждали некоторые иностранные ученые, пытавшиеся оспаривать его авторство в открытии периодического закона. Отводя несправедливые претензии своих оппонентов, а тем более намеки на заимствование у них каких-либо идей без ссылки на имена, Менделеев делал это в очень сдержанной, корректной форме, с большим достоинством. При этом, как он неоднократно подчеркивал, он защищал не свое личное дело, а интересы своей родины как русский, прославивший своими открытиями русский народ, Россию. Тем самым вопросу, казалось бы, сугубо личного характера он придавал общественную значимость. Вместе с тем Менделеев всегда с большой скрупулезностью подчеркивал имена тех иностранных ученых, которые оказали на него своими работами и идеями определенное влияние и направили его творческую мысль на поиски периодического закона.

Дополнением к **доб. С** служит **доб. 1u**.

К доб. 1с. При переводе немецкого текста на русский учтены некоторые выражения, содержащиеся в черновике этой статьи, обнаруженном в архиве Менделеева (см. Научный архив, т. I, стр. 328—330).

Статья (**доб. 1с**) явилась ответом на выступления ряда иностранных химиков (немецких и английских) с притязанием на приоритет в открытии периодического закона; началось это с выступления Л. Мейера (опубликованного в Liebig's Annalen, Suppl. B. VII, стр. 354 в марте 1870 г. и тогда же ставшего известным Менделееву). Затем в Berichte (т. III, стр. 533) выступил Бломстрандт с «замечаниями об элементах»; выпуск Berichte с этими «замечаниями» вышел в свет 1 июня 1870 г. по н. ст. и вскоре был получен Менделеевым. Затем последовало выступление Генриха Баумгауера, брошюра которого «Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente», датированная сентябрем 1870 г., стала известна Менделееву не позднее конца ноября 1870 г. (см. Научный архив, т. I, стр. 608—609).

Наконец, в январе 1871 г. в тех же Berichte (т. IV, 1871, стр. 132) была помещена корреспонденция Герстля из Лондона, в которой прямо оспаривался приоритет Менделеева в открытии периодического закона

в пользу Одлинга. Все эти выступления, следовавшие одно за другим в течение менее года (с марта 1870 г. до января 1871 г.), в особенности последнее (Герстля), заставили Менделеева выступить в том же немецком журнале, где были опубликованы заметки Бломстрандта и Герстля, со своими возражениями и разъяснениями.

Недавно обнаруженные архивные рукописные материалы (см. Научный архив, т. I, стр. 309—327) доказывают, что первоначально Менделеев намеревался написать для немецкого химического журнала одну общую статью о периодическом законе, в которой он собирался а) осветить действительную историю открытия этого закона и б) изложить существо самого закона, учитывая, что появившиеся за границей краткие рефераты о сделанном открытии давали неполную, а иногда искаженную информацию о нем. Но вскоре Менделеев разделил свою статью, первоначально задуманную как единую, на две самостоятельные: одну (**доб. 1с**) — с защитой своего авторства, другую (**ст. 7**) — с подробным изложением сущности сделанного открытия. (*Стр. 386*)

К стр. 348. В оригинале стоит «в ноябре». В действительности же сообщение (**ст.** 4) было сделано 2/14 октября 1869 г.; 5/17 октября датирована корреспонденция Рихтера об этом сообщении, которая была опубликована в Berichte спустя две недели. Эта неточность исправлена редакцией. (*Стр. 386*)

К стр. 350. Здесь впервые Менделеев называет свою систему «периодической» в отличие от ее прежнего названия «Естественная система элементов», которое он дал в ноябре 1870 г. (см. **ст.** 6), и в отличие от «естественных систем» Одлинга и других химиков. Критику «естественных систем» см. в **ст. 7**, *стр. 125—126* в основном томе. (*Стр. 388*)

К стр. 351. В сноске ***** указываются работы Менделеева (**ст.** 2 и 3), в которых задолго до Л. Мейера (март и август 1869 г.), но не одновременно с ним, указывалось на необходимость изменения места и атомного веса In, Ur, Ce, La и других элементов. (*Стр. 389*)

К стр. 352. По поводу брошюры Баумгауера Менделеев записал 27 ноября 1870 г.: «оч {ень} дикое повтор{ение} моего» (Научный архив, т. I, стр. 608—609). То же — в реферате Ф. Савченкова (там же, стр. 761). По поводу спиральной формы системы элементов см. **ст.** 2 (*стр. 23* в основном томе) и **ст.** 7 (там же, *стр. 121*). (*Стр. 391*)

К доб. 2с. В соответствии с тем, что в «Списке произведений» (Архив, т. I, стр. 149) всю свою статью, переведенную на французский язык, Менделеев назвал «Периодический закон», а в «Списке моих сочинений» письмо

Кеневиллю он назвал «Предисловием» к ней, письму (**доб. 2с**) дано соответствующее название. Менделеев находился в то время (март 1879 г.) во Франции, и это облегчило дело издания основной статьи о периодическом законе (**ст. 7**) на французском языке.

Интерес во Франции к периодическому закону появился сразу же, после того как стало известно, что открытие Лекок де-Буабодраном галлия (конец 1875 г.) подтвердило как этот закон, так и предсказания, сделанные на его основе Д. И. Менделеевым (см. **ст. 11**).

Как и во всех своих выступлениях, начиная с 1872 г., так и в **доб. 2с** Менделеев проводит главную мысль: периодический закон должен утверждаться (в смысле признаваться) в сознании химиков как подлинный закон науки, поскольку он получает одно за другим все новые и новые неоспоримые подтверждения в результате опытной проверки выведенных из него ранее следствий.

За время, протекшее после 1871 г., и особенно, конечно, после открытия галлия интерес у химиков всего мира к периодическому закону неуклонно возрастал. А. Вюрц один из первых начал пропаганду открытия, сделанного Менделеевым. В своем «Списке произведений» Менделеев отметил двумя чертами: «1874 = Вюрц: Атомическая теория. 1011/9а (франц.)». В т. 1011 личной библиотеки Менделеева под описью 9а не обнаружено соответствующего оттиска, а имеется только след от ранее приклеенной вырезки из какого-то журнала или газеты, очевидно, аннотации или краткой рецензии на книгу Вюрца. По-видимому, эта вырезка отклеилась и выпала из т. 1011. Пока не установлено, что она собой представляла. Но в «Списке моих сочинений» под номером 49а значится: «О книге Вюрца «Théorie atomique», где говорится о периодической системе» (имеется в виду тот же документ 1011/9а); по поводу этого сказано: «Считаю со своей стороны, что Вюрц много способствовал популяризации моей системы элементов» (Архив, т. I, стр. 55).

Известен русский перевод со 2-го французского издания (1880 г.) книги Адольфа Вюрца «Атомическая теория» (Киев, 1882). Гл. VI этой книги озаглавлена: «Новая система атомных весов принимает в соображение и выясняет аналогии, существующие между телами. Дюма — Менделеев». Во французском издании эта глава носит название: «Le nouveau système des poids atomiques respecte et permet de faire ressortir les analogies qui existent entre corps. Dumas — Mendeléeff». (A. Wurtz. La théorie atomique, Paris, 1880, стр. 108—134).

Вюрц подробно излагает периодическую систему Менделеева и разъясняет основы, на которых она построена. Во II разделе названной главы он пишет, что были обнаружены пробелы в системе элементов: «Менделеев указал несколько таких пробелов, и, замечательно, один из них был недавно пополнен. Галлий Лекок де-Буабодрана занял назначенное ему место в таблице

Менделеева. Судя по числу, предназначенному в ней для его атомного веса, очень близкому к истинному, его плотность была с достаточной точностью предвидена. Таким образом, классификация русского химика представляет могучий синтез и с ней необходимо наперед сообразоваться всякий раз, как нужно будет определять систематическое положение тел на основании их свойств и реакций».

Вюрц отмечает в примечании: «Следует заметить, что идея Менделеева имеет некоторое сходство с идеей, высказанной давно уже де-Шанкуртуа» (ср. **ст. 15**, *стр. 323* в основном томе).

В таблицу элементов, которая в своей основе повторяет табл. 2 из **ст. 7**, Вюрц включил значения плотности, удельных объемов, а значения атомных весов указал с точностью до десятых и даже сотых долей атомной единицы.

Интерес к периодическому закону возник не только за границей, но и в самой России. В 1874 г. вышел первый краткий учебник по неорганической химии В. Рихтера, написанный на основе периодического закона. В следующем году он был издан на немецком языке: оба учебника (русский и немецкий) выдержали до 1895 г. по восьми изданий (см. доп. комментарий **к доб. 3с**). Кроме того, по распоряжению Морского министерства было издано учебное пособие «Необходимейшие сведения из описательной химии» (Введение к изучению химии, СПб., 1876), составленное почти исключительно по «Основам химии» Менделеева.

Включение уже в 70-х годах XIX в. периодического закона в учебники свидетельствовало о его признании химиками и о превращении его в общепринятую истину, подлежащую изучению в порядке учебной программы. Наряду с этим и в России (Н. П. Любавин) и за границей (Бунзен, Клеве) оставались скептики, отрицательно относившиеся к этому закону, не признававшие его за подлинный закон природы. Например, Любавин писал: «В конце же концов, мы видим, что закон периодичности есть только грубо приближенный закон, совершенно в такой же мере, как гипотеза Праута» («Физическая химия», 1877, стр. 418). (*Стр. 391*)

К стр. 691. Данное здесь разъяснение вопроса, чем отличается периодический закон от закона Праута как закона *арифметического* (т. е. односторонне количественного, механистического), связано, по-видимому, с попыткой поставить закон периодичности на одну доску с гипотезой Праута. (*Стр. 392*)

К стр. 692. Важно указание на новые факты, подтвердившие правильность теоретически выведенных из периодического закона следствий для галлия: удельный вес металла = 5,9, как это следовало теоретически, вопреки первым измерениям, произведенным Лекок де-Буабодраном (см. **ст. 11** и доп. комментарий к ней); атомный вес Ga = 69,9 (по данным книги А. Вюрца «Атомическая теория»). (*Стр. 394*)

К стр. 693. О новых элементах, открытых в действительности и сомнительных, см. **ст. 12** и изд. 4 «Основ химии», стр. 750 и далее. (*Стр. 394*).

К стр. 692—693. Таблица элементов представляет длинную таблицу (по периодам) с выносом типических элементов за ее пределы. Она тождественна с таблицами в изд. 3 «Основ химии» (стр. 343 и 1432). При таком расположении элементов удается показать, что Cu, Ag и Au одновременно попадают и в гр. I (они стоят под цифрой I) и в гр. VIII (охватываются общей скобкой с элементами семейств Fe, Pd и Pt). Эта общая скобка охватывает и Mn (гр. VII), показывая тем самым, что Mn относится к семейству Fe, в связи с чем в изд. 3 «Основ химии» Mn излагается вместе с Fe, Co, Ni. О сомнительности помещения Di в гр. V см. изд. 4 «Основ химии», стр. 863, прим. 1. (*Стр. 395*)

К доб. 3с. Это добавление, будучи посвящено выяснению вопроса об авторстве открытия периодического закона, служит прямым развитием **доб. 1с**. Рукописный оригинал расшифрован Т. С. Кудрявцевой и Р. Б. Добротиным. Дополнением к **доб. 3с** служит **доб. 1u**.

Для характеристики обстановки, которая сложилась задолго до полемики, нашедшей свое отражение в **доб. 3с**, и которая проливает свет на эту полемику, может служить следующий факт. Еще в середине 1874 г. появился первый химический учебник для средней школы, написанный на основе периодической системы Менделеева и его книги («Основы химии»). Это был «Учебник неорганической химии по новейшим воззрениям» В. Рихтера (Варшава, тип. Ивана Яворского, 1874). Автор учебника был петербургским корреспондентом Berichte (1869—1871 гг.). В своих сообщениях того времени он подробно и вполне объективно освещал ход разработки Менделеевым периодической системы элементов. В предисловии к своему учебнику (оно датировано 1 июня 1874 г.) В. Рихтер указывает: «Особенно широкое применение и развитие отведено было в этом учебнике понятию о *периодичности элементов*, которое установлено было Д. Менделеевым и развито им в его капитальном сочинении «Основы химии». Понятие это, по моему мнению, значительно развивает и обобщает многие фактические и теоретические представления и, несомненно, сильно повлияет на дальнейшее развитие химии; этим, как мне кажется, оправдывается введение его и в элементарный учебник».

В соответствии с этим в учебнике выделен особый раздел, озаглавленный «Естественная система элементов» (стр. 215—221), освещающий «Закон периодичности» и «Таблицу элементов. Связь между атомностью и периодичностью». Таблица представляет собою почти точное воспроизведение таблиц элементов из работ Менделеева 1870—1873 гг., в частности из **ст. 6** (ноябрь 1870 г.), с учетом таблиц из изд. 1 и 2 «Основ химии» (**доб. 1а** и **2а**). Автор,

указывает, что характеристика элементов по группам и соотношение самих групп между собою выступают еще резче и обобщаются, «если рассматривать их в той связи, в которой они являются в *естественной системе элементов*. Место, занимаемое данным элементом в системе, почти вполне определяет весь его физический и химический характер.

.«Система эта основывается на группировке элементов по величине их атомного веса. Уже давно было указано на отношения, существующие между атомными весами сходных элементов, но только в последнее время Д. И. Менделеев предложил систему, обнимающую все элементы в совокупности. Она выражена в прилагаемой при сем таблице.

...В такой группировке изображается *закон периодичности элементов*, который гласит, что характер элементов *есть периодическая функция их атомного веса*.

В периодической системе выражается до значительной степени весь физический и химический характер элементов, и, по мере разработки ее, выводимые ею обобщения еще более разовьются» (стр. 215—218). К этому месту следует примечание: «Желающим ближе познакомиться с интересными выводами и обобщениями, вытекающими из периодической системы элементов, указываем на следующие статьи». Далее следует ссылка на статьи Менделеева 1869—1871 гг. (ст. 2. 3, 6, 7 и, по-видимому, ст. 5) и на статью Л. Мейера в Анналах Либиха (1870 г.). Таким образом, в период 1869—1874 гг. В. Рихтер сыграл роль не только информатора для заграницы, но и пропагандиста периодического закона в России.

Как раз до 1874 г. Рихтер живет и работает в России, где он и родился. Но в 1874 г. он переезжает в Германию и начинает работать у Кекуле (в Бонне). Тут с ним происходит полная метаморфоза: он превращается в немецкого шовиниста и полностью становится на сторону Лотара Мейера в его притязаниях на авторство открытия периодического закона. Такой позиции, кстати говоря, держался и Кекуле, оказавший свое высокое покровительство Рихтеру после его переезда в Германию. В следующем году (1875 г.) Рихтер издает в Бонне немецкий перевод своего краткого учебника неорганической химии, посвятив его лично Кекуле («Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie von Victor von Richter», Bonn, 1875), хотя и в немецком переводе этот учебник по-прежнему целиком опирался на менделеевскую периодическую систему элементов и на открытый Менделеевым периодический закон, однако, в угоду немецкому читателю, зараженному шовинистическим духом, а также, очевидно, в угоду самому Кекуле, которому посвящен был этот немецкий перевод, имя Менделеева было полностью изгнано из учебника. Этот факт получил достойную оценку со стороны русских химиков, хотя сам Менделеев не счел нужным на него как-либо реагировать. П. П. Алексеев в одном из своих «Обзоров химической литературы», кото-

рые он печатал начиная с 1875 г. в Киевских университетских известиях и в ЖРФХО, с возмущением писал по поводу перевода учебника Рихтера:

«Нельзя не подивиться. . ., что в немецком издании, посвященном Кекуле, выпущено в предисловии то место русского издания, в котором говорится, что «особенно широкое применение и развитие отведено в учебнике понятию о периодичности элементов, которое установлено было Менделеевым и развито в его капитальном сочинении «Основы химии». Чрез это система, принятая автором, является как бы чем-то самостоятельным, и он как бы в оправдание системы, основанной на периодичности элементов, приводит слова Л. Мейера из его «Modernen Theorien der Chemie», 1872, о значении таковой системы. В немецком издании выпущено также следующее место: «Самая лучшая и единственно возможная классификация, обнимающая все элементы, установлена была Д. И. Менделеевым на основании их атомного веса. По этой естественной системе, свойства элементов представляются как периодическая функция их атомного веса; мы ее рассмотрим впоследствии подробно. В ней выражаются все соотношения элементов; в нее входят те отдельные естественные группы, по которым мы их рассматриваем» (стр. 12 и 13 русского издания). Далее там, где автор говорит о законе периодичности элементов (стр. 216 русского издания и 237 немецкого издания), там просто-напросто имя Менделеева выпущено, а равно выпущена и ссылка (на стр. 218) на оригинальные мемуары Менделеева. Но автор в немецком издании не только скрыл тот источник, из которого он почерпнул так много, но и изгнал, по-видимому сделавшиеся ему ненавистными, русские имена, например в немецком издании нет имени Бекетова, приведенного в русском».

Такова была обстановка, сложившаяся еще в 70-х годах вокруг открытия Менделеевым периодического закона. К 80-м годам она не только не разрядилась, но еще сильнее обострилась в связи с усилением националистических настроений среди части немецкой буржуазной интеллигенции, наиболее резко отражавшей идеологию господствующих классов в тогдашней Германии. На этом социально-идеологическом фоне выступление Л. Мейера против Менделеева приобретает вполне определенную окраску. (*Стр. 396*)

К стр. 1799. По поводу вопроса о происхождении нефти, в связи с распределением элементов в литосфере, см. **доб. 4п.** (*Стр. 400*).

К стр. 1800. Об открытии галлия и поисках экасилиция см. **ст. 11.** (*Стр. 401*)

⊙ ⊙ Цитаты на этих стр. взяты из реферата **ст. 3** (см. **доб. 1i**). (*Стр. 402*)

К стр. 1802. По поводу того, что английские журналы (имеется в виду статья Карнелли) приписывают Ньюлендсу открытие закона, сходного с периодическим, см. **ст. 15**, *стр. 323* в основном томе. (*Стр. 404*)

⨀ В прим. ⊙, которое сделано к этому месту в основном томе, Менделеев подразумевает, что история науки поступает подобно Соломону: настоящий автор обнаруживается сразу по его отношению к данному открытию, ибо он заботится прежде всего не о том, чтобы выставлять свою персону и кричать о своем приоритете, а о том, чтобы сделанное им открытие было признано другими учеными за истину, чтобы оно тем самым утвердилось в науке, иначе говоря — осталось *жить* в пей. Напротив, мнимого автора все это мало интересует; он готов довольствоваться тем, что его признают соавтором чужого открытия. (*Стр. 404*)

⨀ Высказанная здесь мысль, как совершаются научные открытия, развита позднее в «Основах химии» (**доб. 4h,** *стр. 593* в основном томе).

Подлинным автором открытия является тот, кто вводит его в общее научное приобретение, поднимая до степени объективной истины; это положение соответствует общей характеристике работ самого Менделеева над периодическим законом на данном этапе. (*Стр. 404*)

⨀ Том сочинений Мариотта имеется в личной библиотеке Менделеева; указанная стр. 656 заложена закладкой. (*Стр. 404*)

К стр. 1803. Важна ссылка Менделеева на Ленссена и Дюма как не своих прямых предшественников, работы которых натолкнули его на поиски периодического закона и предсказания свойств не открытых еще элементов. Здесь Менделеев имеет, по-видимому, в виду статьи Lenssen'a («Liebig's Annalen», 1857, B. CIII, S. 121 и B. CIV, S. 177) и Dumas («Comptes rendus de l'Acad. des Sciences», 1857, t. XLVI, p. 951—953). Выписки из этих статей, сделанные Менделеевым, сохранились в его архиве и войдут в **т.** IV Научного архива. О Дюма как предшественнике Менделеева см. **доб. 1u** (*Стр. 405*)

⨀ В прим. ⊙ к этому месту в основном томе (*стр. 719—720*) приведены слова из которых следует, что Менделеев выступил с данной статьей (**доб. 3с**) не потому, что стремился во что бы то ни стало отстаивать свой приоритет, а потому только, что такой крупный ученый, как Л. Мейер, бросил ему необоснованное обвинение в присвоении чужих идей. (*Стр. 405*).

К стр. 1804. В отличие от таблиц в статье 1879 г. (**доб. 2с**) и в изд. 3 «Основ химии» (**доб. 3а,** *стр. 343* в основном томе), этой таблице придан горизонтальный характер и типические элементы включены в нее в качестве ее начального столбца (над столбцом Mg — Cl). (Ср. **ст.** 12).

Между Са и Ti поставлен со знаком вопроса Sc; положение редкоземельных элементов опять изменено: в статье 1879 г. (**доб. 2с**) (ср. изд. 3 «Основ химии», **доб. 3а,** *стр. 343* в основном томе) оно было таким, как это указано ниже слева, а в статье 1880 г. (**доб. 3с**) — таким, как указано справа.

1879 г. La Ce 1880 г. ? Di (139?) Ce (141) ?? (Di = 146) ??
(**доб. 2с**) Er Di? (**доб. 3с**) Er (175?) ? La (180?)

По поводу помещения Di в гр. V см. изд. 4 «Основ химии», стр. 863.

По сравнению с таблицей в изд. 3 «Основ химии» (**доб. 3а**, *стр. 342* в основном томе) атомные веса указаны другие для ряда элементов (в скобках приведены их значения из изд. 3): Cr = 52,5 (52); Co = Ni = 58,6 (59); Cu = 63,5 (63); Ga = 69 (68); Yt = 89? (88); Ru = 103 (104); Sb = 120 (122); Te = 125? (120); Di = 139? 146? (142?); Ce = 141 (139); Er = 175? (175); La = 180? (?138); Os = 194? (193); Pb = 206 (207); Th = 231 (234). (*Стр. 406*)

К добавлениям D

К доб. 1d. Здесь развиваются положения, касающиеся атомных весов элементов, высказанные в предыдущих работах Менделеева, непосредственно примыкающих к данной, в частности в **ст. 13** и **доб. 2h.** Вместе с тем эта работа (**доб. 1d**) является непосредственным вступлением к **ст. 14** (*Стр. 407*)

К стр. 659. Приведенная здесь таблица атомных весов с указанием имен химиков, производивших их определения, воспроизведена (с некоторыми уточнениями) в изд. 6 «Основ химии» (на *стр. 360—361* в основном томе). Этим, в частности, отличается сводная таблица в изд. 6 от такой же таблицы в изд. 5 «Основ химии». (*Стр. 412*)

К стр. 660. В оригинале указана неполная дата, а именно: «186.». В т. II это расшифровано как 1860—1867 гг. (см. т. II, стр. 389). Редакция приняла более осторожную форму: «1860-е гг.». (*Стр. 413*).

⊙⊙ Статьи под названием «Периодический закон» в Словаре Брокгауза и Ефрона нет. Здесь Менделеев имеет в виду свою статью «Периодическая законность химических элементов» (**ст. 14**). В ряде других отсылок на эту статью он допускает ту же неточность. (*Стр. 414*)

К доб. 2d. Эта статья (**доб. 2d**) представляет собой как бы заключение цикла статей в Словаре Брокгауза и Ефрона, касающихся периодического закона. Она связана также с **доб. 3g** и воспроизводит (на *стр. 422—423* в основном томе) соответствующую таблицу элементов с обозначением предполагаемых элементов *x* и *y*. (*Стр. 415*)

К стр. 634. Этому месту из изд. 7 соответствует текст изд. 8 «Основ химии» (см. **доб. 5g**). (*Стр 419*)

⊙⊙ Статьи под заглавием «Период. система элементов» в Словаре Брокгауза и Ефрона не имеется. Ссылается Менделеев здесь на. **ст. 14**, носящую иное название. (*Стр. 420*)

К стр. 636. Здесь, как и в некоторых других своих работах, Менделеев под «идеализмом» подразумевает абстрактно-теоретическое мышление. (*Стр. 425*)

К добавлениям Е

К доб. 1е. К стр. 608. См. **ст. 13,** *стр. 227—228* в основном томе. Ссылка на Браунера появилась позднее (в изд. 7 «Основ химии», стр. 444), в связи, по-видимому, с письмом Браунера Менделееву (1902 г.), где Браунер писал: «С великим удовольствием я вспоминаю, какую радость Вы имели, когда явились мои статьи «Об атомном весе бериллия» в 1878 и 1880 гг., в которых я против Нильсона и Петерсона показал, что *главные химические и физические свойства бериллия* суть периодические функции атомного веса $Be'' = 9,4$, а не $Be''' = 13,6$. (Только при этой причине Нильсон и Петерсон определили плотность пара $BeCl^2$)». И далее: «Покорнейше прошу Вас поместить эти три строчки в новом издании Ваших «Основ», когда Вы будете говорить о бериллии». (Цит. по «Материалам по истории отечественной химии», изд. АН СССР, 1950, стр. 93—94). (*Стр. 426*)

К доб. 2е. К стр. 656. Если 8-й ряд, составленный Браунером, включить в систему элементов, то получится нижеприведенная таблица. (*Стр. 433*)

{ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ ПО БРАУНЕРУ}

Группы:	0	I	II	III	VI	V	VI	VII	VIII		
Ряд 1											
Ряд 2	He	Li	Be	B	C	N	O	F			
Ряд 3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
Ряд 4	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ряд 5		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
Ряд 6	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
Ряд 7		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
Ряд 8	Xe	Cs	Ba	La	Ce etc.	Ta	W		Os	Ir	Pt
	128	133	137	139	140—178	182	184	190	191	193	195
Ряд 9		Au	Hg	Ti	Pb	Bi	—	—			
Ряд 10		—	Rd	—	Th	—	U				

где: Ce etc. =	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tu	Yb
« 140—178 =	140,2	141	144	150,3	151,8	157,	2159,	2165?	166?	171?	183

К доб. 3е. См. статью А. Лисснера в «Вопросах истории естествознания и техники», 1957, вып, 5 стр. 50—55. (*Стр. 434*)

К добавлениям F

К доб. 1f. В «Списке произведений» этот реферат назван: «О единстве вещества в связи с периодическим законом» (Архив, т. I, стр. 151); такое название ему дано и редакцией.

Непосредственно перед рефератом (**доб. 1f**), который значится как п. 5, в качестве п. 4 того же заседания в том же журнале, на стр. 66, напечатано: «4. Н. А. Меншуткин от имени *В. Ранцева* сообщает дальнейшие выводы относительно правильностей, представляемых атомными весами элементов, причем из атомных весов элементов одного ряда автор указывает путь для вычисления атомных весов всех других элементов, причем делает в заключение вывод, что это указывает на единство материи, составляющей нам известные элементы».

Вслед затем Менделеев и высказался против такой точки зрения (см. **доб. 1f**). Ссылка на Ранцева сделана **в ст. 15.** (*Стр. 320* в основном томе).

В. Л. Ранцев выступил по данному вопросу на заседании РФХО еще раньше, а именно 7 ноября 1885 г. (см. ЖРФХО, т. XVII, вып. 9, ч. химич., отд. 1, 1885, стр. 561), но тогда его сообщение не было прореферировано. Позднее, в работе «Метод рабочих гипотез» (Научное обозрение, 1895, № 4, стр. 115—119 и № 5, стр. 144—148) Ранцев указывал, что совокупности точек, выражающие атомные веса элементов той или иной естественной группы, принадлежат к одной и той же *закономерной* («законной») кривой, в которой математическая закономерность служит как бы отражением химической. Соотношения в атомных весах элементов можно, с точки зрения автора, хорошо объяснить при помощи гипотезы о том, что в состав атомов всех элементов входят частицы с массой 3 и 4 атомных единиц. В связи с этим интересно отметить, что в черновом наброске двух рядов легких элементов — четно- и нечетноатомных (см. *ф. 14, стр. 455* в основном томе) — Менделеев фактически пришел к выводу, что в каждом таком столбце (ряде) разность в атомных весах двух соседних элементов (напр., P — Al = 31—27 = 4 или Al — Na = 27—23 = 4 и т. д.) равна 4 атомным единицам. Впоследствии, развивая свои идеи, В. Л. Ранцев пришел к выводу, что должен существовать неизвестный еще галоид с атомным весом 3, о чем он сделал сообщение на заседании Отделения химии РФХО 11 февраля 1893 г. (ЖРФХО, т. XXV, вып. 2, ч. химич., отд. 1, 1893, стр. 57). В этой связи интересно указать, что еще в день открытия периодического закона Д. И. Менделеев в одном из черновых набросков будущей системы элементов записал в ряду галоидов «3?». Позднее он вновь подчеркнул возможность существования неизвестного галоида с атомным весом 3 (см. **доб 3g**, стр. 493). (Фотокопию этого чернового наброска см. в книге: Б. М. Кедров. День одного вели-

кого открытия, Соцэкгиз, 1958, стр. 49; см. также относящиеся к этой фотокопии расшифровки и комментарии в той же книге).

Сопоставление периодического закона с законом единства сил природы сделано Менделеевым в изд. 3 «Основ химии» (1877, стр. 851—852, п. 7). Это и другие положения (напр., о «самобытности» химических элементов при их подчинении общему закону) развиты дальше в **ст. 13** и в изд. 7 и 8 «Основ химии» (см. **ст. 15**, на *стр. 327* в основном томе).

Можно считать, что отрицательное отношение Менделеева к идее о единстве вещества и о превращаемости химических элементов уже вполне оформилось в середине 80-х гг. Оно проявилось, в частности, в связи с работой Крукса «О происхождении химических элементов». 5 декабря 1886 г. при обсуждении этой работы в Отделении физики Общества любителей естествознания А. Г. Столетов и К. А. Тимирязев горячо поддержали основную идею Крукса об эволюции химических элементов. При этом К. А. Тимирязев высказал мысль, что схема Крукса пополняет Менделеевскую систему в том отношении, что уясняет происхождение периодичности свойств участием второго фактора — электрического характера элементов, тогда как один фактор (атомный вес) для этого недостаточен. «Любопытно, однако, — писал позднее К. А. Тимирязев, — что сам Д. И. Менделеев протестовал против этого вывода, делаемого из его периодического закона. Живо помню, как однажды, после очень оживленного заседания в Физическом обществе, мы втроем — Димитрий Иванович, Столетов и я — до поздней ночи проспорили об этом вопросе, занимавшем тогда всех, благодаря появившейся брошюре Крукса. Истощив все свои возражения, Димитрий Иванович... пустил в ход такой, в буквальном смысле „argumentim ad hominem“: Александр Григорьевич! Климентий Аркадьевич! Помилосердуйте! Ведь вы же сознаете свою личность. Предоставьте же и Кобальту и Никелю сохранить свою личность“... А между тем помнится, что в начале шестидесятых годов на лекциях теоретической химии он относился вполне сочувственно к гипотезе Проута и как бы сожалел, что более точные цифры Стаса принуждают от нее отказаться» (К. А. Тимирязев. Соч., т. 8. М., Сельхозгиз, 1939, стр. 243—244). (*Стр. 438*)

К доб. 2f. Носят памфлетный характер, эта статья направлена против псевдонаучных «концепций», распространявшихся в США и преследовавших чисто коммерческие цели, чуждые подлинной науке. Спекулируя на усилившемся интересе к гипотезам о сложности и превращаемости элементов, американские дельцы занялись их эксплуатацией в меркантильных интересах. Разоблачая лженаучные приемы этих коммерсантов от науки, сочетавших свой бизнес с прямым надувательством доверчивой публики, Д. И. Менделеев резко отделял от подобного шарлатанства подлинно научную идею сложности и превращаемости элементов. С экспериментальным подтверждением

такой идеи он связывал возможность объяснения физической причины периодической зависимости свойств элементов от их массы.

Но так как попытки химическими способами превратить один элемент в другой неизменно кончались неудачей и все заявления, что будто бы удалось этого достичь, при проверке опровергались, то Менделеев стал вообще относиться недоверчиво к заявлениям такого рода, особенно, когда речь шла о ничтожно малых количествах веществ, не поддающихся полному химическому изучению. С этим связано его скептическое отношение и к первым сообщениям о превращении элементов при радиоактивных процессах. Будучи безусловно прав в своем отрицательном отношении к попыткам превратить один элемент в другой *химическими* средствами, Д. И. Менделеев ошибался, когда переносил это свое отрицательное отношение и на факты действительного превращения элементов, обнаруженные в результате изучения распада радиоактивных веществ.

На **доб. 2f** появились отклики в «Волыни», 1898, № 65 (21 марта), стр. 2, за подписью М. В-ский, и в «Книжках недели», 1898, февраль, стр. 187—188. (*Стр. 439*)

К стр. 3. О растворимом серебре Кэри Ли см. **доб. 4t.** В «Основах химии» (изд. 8, 1906, стр. 392—393) говорится по поводу некоторых окислительных реакций азотнокислого серебра: «Исследуя в 1889 г. ближе реакции этого рода, Кэри Ли (Carey Lea) в Америке показал, что при этом происходит **растворимое серебро,** называемое им *аллотропическим*». Далее следует описание способа его получения и его свойств. «Не подлежит сомнению, — продолжает автор, — что видоизменения серебра, полученные Кэри Ли, представляют такое же отношение к обычному серебру, совершенно не растворимому в воде, какое существует между кварцем и растворимым кремнеземом, между CuS или As^2S^3 в их обычной нерастворимой форме и в коллоидальных растворах их гидрозолей... Здесь, однако, сделан важный шаг вперед в том отношении, что дело идет о растворе простого тела и притом металла, т. е. особо характерного состояния вещества... можно надеяться что дальнейшее изучение растворимых коллоидальных соединений, представляющих, по-видимому, разные переходы к эмульсиям, внесет новое освещение в сложный вопрос [393] о растворах, составляющий одну из задач современной эпохи химических сведений. Заметим при этом, что Принг (1890) при диализе чрез перепонку явно показал коллоидальное состояние растворимого серебра, потому что оно чрез перепонку не проходит». В доп. [625] (стр. 780—781) автор подробнее осветил этот вопрос и закончил его следующими словами: «А так как коллоидальное состояние преимущественно отвечает очень сложным частицам, то причину перехода серебра и др. простых тел в гидрозоли, быть может, можно уяснить ассоциациею частиц. Во-

просы этого рода, по моему мнению, стоят на очереди в нашей науке; к сожалению, они, трудны и над ними мало работают. Главная трудность в том, что частицы металлов, подобных Ag, должно считать содержащими один или вообще мало атомов, а коллоиды обыкновенно представляют очень сложные частицы».

Итак, Д. И. Менделеев совершенно правильно понял существо процесса, выдаваемое Эммеисом и К° за мнимое превращение Ag в Au. Было бы вполне естественно ожидать, что с превращением элементов связаны какие-то более простые, более первичные, по сравнению с атомами, формы вещества; обнаружение же коллоидальных частиц, более сложных, чем обычные молекулы, не говоря уже об атомах, свидетельствовало о переходе из области атомов к более сложным физико-химическим системам, таким, как растворы и даже эмульсии. (*Стр. 441*)

К стр. 9. Это предвидение подтвердилось открытием в 1913 г. закона сдвига, которому подчиняются радиоактивные превращения элементов, открытием в 1934 г. супругами И. и Ф. Жолио-Кюри искусственной радиоактивности и другими открытиями, сделанными в области ядерной физики.

Д. И. Менделеев не дожил шести лет до осуществления этой его надежды (до 1913 г.).

Ко времени написания работы (**доб. 2f**) относится созвучная с содержанием **доб. 2f** запись, сделанная Менделеевым в ноябре 1898 г. (см. рукописный отрывок, стр. 6, помещенный в конце инвентарного каталога личной библиотеки Менделеева в Музее-архиве Д. И. Менделеева при ЛГУ):

«Понятие непревращаемости элементов чрезвычайно важная основа целому мировоззрению. Если его доказать — стало бы возможнее опровергать строго спиритов, говорящих, что сила переходит в материю и обратно. Стало бы яснее необходимое отсутствие полной свободы, природа ограниченности, справедливость «перегородок», получилась стройность из хаоса, возможность постижения неизменяющегося и вечного».

Здесь мысль автора перекликается с тем, что он писал в 1871 г., в **ст. 7** (см. *стр. 157—158* в основном томе), где речь шла о возможности, в принципе, превращения одного элемента в другой с переходом части веса в другой вид энергии, или движения. Но против допущения перехода материи в силу и обратно Д. И. Менделеев всегда возражал, справедливо видя в этом допущении отказ от материалистических устоев естествознания и принятие исходных посылок энергетизма и спиритуализма. По этому же поводу см. его записи, сделанные позднее (в 1902 г.) в связи с другой работой, где речь идет о мировом эфире (см. доп. комментарий к стр. 37, **доб. 3g**). (*Стр. 447*)

К стр. 10. Совершенно правильна мысль, что золото сложнее серебра и что поэтому Au должно было бы легче переходить в Ag, чем Ag в Au, если

бы превращения совершались *в этом порядке*. Однако, как выяснилось позднее, превращения элементов совершаются не в пределах групп (Ag в Au, Pb в As, Fe в Pt и т. д.), а в пределах рядов, о чем говорит закон сдвига. Поэтому ближе к истине более ранние высказывания Д. И. Менделеева (1869—1871 гг.), что усложнение элементов происходит от Na к Mg, от K к Ca и т. д. (см. **ст. 4** и «Основы химии», 1871, ч. 2, стр. 122). (*Стр. 449*)

К доб. 3f. Материалы съезда были опубликованы в ЖРФХО под общим заглавием: «XI-й съезд Русских Естествоиспытателей и Врачей в СПб. (20—30 декабря 1901 года)». По поводу сообщения Браунера протокольная запись заседания секции химии 21 декабря 1901 г. гласит: «*Браунер Б. Ф.* сообщает о своих экспериментальных и теоретических работах в области редкоземельных элементов — La, Ce, Pr, Nd, Th и т. д. От эксперим. исследований докладчик переходит к разбору вопроса о положении редкоземельных элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Докладчик разбирает всевозможные способы помещения их в системе и приходит к заключению, что группа редкоземельных элементов представляет какое-то сходство с группой астероидов в солнечной системе и что она представляет какой-то узел в периодической системе между церием и неизвестным элементом с атомным весом 180. Эта интерпериодическая группа есть продолжение VIII ряда, который кончается за вольфрамом платиновыми элементами: золото является первым членом IX ряда, а не XI. В XII ряде первым элементом стоит, вероятно, радий и, кроме того, торий и уран.

Н. Н. Бекетов замечает, что периодический закон Д. И. Менделеева указывает на законность, по которой элементы создавались из первичной материи. Плоскость недостаточна для выражения периодической системы: отступление уже сделано Д. И. Менделеевым в VIII группе. Теперь приходится перейти к трем измерениям; главнейшие элементы в плоскости, а ряд элементов с малым изменением атомного веса и близкими свойствами приходится расположить в третьем измерении».

Далее следует выступление Менделеева (**доб. 3f**).

Доклад Браунера, а также связанная с ним переписка между Браунером и Менделеевым войдут в подготовляемый к печати сб. «Менделеев и Браунер» (см. также примечания и доп. комментарии к **доб. 2е** в части, касающейся статьи Браунера «Элементы редких земель»). (*Стр. 450*)

К доб. 4 f. К стр. 787. После этих слов в «Основах химии» шло:

«В заключение считаю не излишним привести одно место из речи, читанной мною (1889) в Лондонском химическом обществе, где я касаюсь гипотезы о сложности простых тел, признаваемых в химии, именно по той причине, что многие старались (ныне особенно часто, например, R. Kennedy Duncan, из Вашингтона, в интересной своей книге The new knowledge, New-

York, 1905) применить периодический закон для оправдания этой мысли, «взятой из той глубокой древности, когда находили удобным признавать много богов, но единую материю».

Далее следует большой отрывок из **ст. 13,** начинающийся словами:

«Вникая в происхождение идеи об единой первичной материи . . .» и кончая словами: «. . .для того, чтобы понять множество в единстве». (См. *стр. 221—222* в основном томе).

После этого отрывка Менделеев пишет в «Основах химии»:

«К сказанному мною за 16 лет пред сим мне хочется теперь прибавить, во-первых, что в науке, как в жизни, общее всюду теснейше перепутано и связано с частным, что сам человек немыслим разумным образом в единообразии без различия полов, возрастов, достатков, способностей и т. п. и, во-вторых, что стремление к единству во всем, вызываемое единством высшего разума, должно так или иначе мириться с представляющимся всюду и во всем разнообразием частностей, частей и даже форм, ибо живой реализм этого требует».

Здесь мы видим, что Менделеев отдает словесную дань теологизму, объясняя стремление отыскать единство во всем мире тем, что будто бы существует единство высшего разума (Менделеев пишет это слово с большой буквы), т. е. бога. Между тем на деле Менделеев как естествоиспытатель-материалист всюду видит единство мира в его материальности, в существовании общих законов природы, в том числе и периодического закона, которыми как раз, по мнению Менделеева, и обусловливается внутреннее единство явлений природы и всего мира вообще. (*Стр. 452*)

К добавлениям G

К доб. 1g. Заглавие этому доб. дано редакцией. В первых публичных выступлениях Д. И. Менделеева по поводу открытия аргона и сообщения о его свойствах была выдвинута гипотеза о том, что аргон есть, возможно, N^3. Ссылка на письмо, которое Менделеев получил от Рамзая, сделана и в изд. 6 «Основ химии» (**доб. 2g,** *стр. 468* в основном томе). По поводу первого сообщения Менделеева на заседании Отделения химии РФХО выступал А. И. Горбов. Протокольная запись его выступления гласит:

«А. И. Горбов замечает, что химическая недеятельность аргона, может быть, зависит от того, что всякий раз Релей и Рамзай сушили его фосфорным ангидридом. Как известно, многие газы являются в очень сухом виде химически недеятельными. А. И. Горбов думает, что аргон какое-нибудь азотистое соединение, может быть азотистый кремний» (ЖРФХО, т. XXVII, вып. 2, отд. 1, 1895, стр. 72).

Реферат второго сообщения является прямым продолжением первого. В конце реферата на стр. 509 того же журнала сказано:

«После заседания *Ф. И. Блюмбахом* был показан спектр гелия».

С. А. Альтшулер обнаружил более подробный реферат второго сообщения Д. И. Менделеева об открытии аргона, помещенный в журнале Научное обозрение за 1895 г. Однако, поскольку это не автореферат, редакция не сочла возможным поместить его среди работ самого Менделеева и включила его в комментарии к ним.

В части, касающейся аргона и гелия, этот реферат гласит:

«Во время своей поездки за границу в нынешнем году он (Менделеев. — *Ред.*) имел случай беседовать об аргоне с Бертело и Рамзаем. Бертело указывал Менделееву на светимость аргона под влиянием тихого электрического разряда после известных манипуляций с CS_2; Рамзай показывал все сделанное им в самое последнее время для выяснения природы аргона, но оба говорят откровенно, что они решительно не знают, что такое аргон. Рамзай продолжает утверждать, что аргон представляет собой, вероятно, смесь нескольких газов. Но если об аргоне мало известно, то все же «нельзя отрицать, что с аргона началась новая эра в химии, — говорит Менделеев, — по причине открытия гелия, который получен такими же методами, как аргон, и обладает приблизительно такими же свойствами. Правда, о гелии, о природе его мы тоже знаем мало достоверного, но во всяком случае он — нечто блистательное. Спектр его ярок, оригинален, и можно только порадоваться, что удалось его открыть. Надо думать, что когда-нибудь откроются источники получения его в больших размерах и что тогда ближе будет раскрыта его природа». Менделеев о гелии беседовал с Локиером, который, как известно, давно уже указывал на существование какого-то элемента на солнце (не известного на земле до нынешнего года), который им и был назван гелием. «Локиер, — говорит Менделеев, — руководимый идеями астрономического свойства и мечтательными представлениями о первичной материи (сам Менделеев всегда горячо доказывает, что при современном состоянии точных знаний к вопросу о единой или первичной материи можно относиться только отрицательно. — *Референт*), стал искать новых газов в минералах. Его лаборатория вся установлена рядами пробирок с газами, которые получаются так: под колокол воздушного насоса кладут минерал, выкачивают воздух и затем нагревают минерал; из последнего при этом извлекаются газы, которые Локиером исследуются спектроскопически. *Из всех почти обычных минералов* при таких условиях получаются газы: *аргон, гелий и разные х-ы, которые* по уединению друг от друга *характеризуются каждый своим особым спектром* и по большей части химической недеятельностью». По этому поводу, замечает Менделеев, вот что особенно красиво говорит Локиер, справедливо или нет — вопрос второй. В солнечном спектре известно около 3000 фрауенгоферовых линий; из них лишь около 1000 принадлежат известным элементам; Локиер думает, что линии спектров газообраз-

ных тел из минералов и суть недостающие спектральные линии солнца. Доказывает это первичную материю, как полагает Локиер, или нет, во всяком случае надо думать, что его исследование расширяет наши познания о химических элементах» (Научное обозрение, 1895, № 46, стр. 1466, Отчет о заседании Отделения химии Русского физико-химического общества, 2 ноября 1895 г.,; подпись: «А. Ф.»). Автор реферата, по-видимому, А. М. Филиппов (см. статью А. А. Макареня в Вестнике ЛГУ, 1959, № 22, стр. 142).

Позднее в том же журнале была напечатана статья за подписью: «проф. Винклер», на тему сделанных Менделеевым сообщений об аргоне и гелии: Научное обозрение, 1897, № 8, стр. 139—141). (*Стр. 453*).

Комментарием к доб. G в части, касающейся открытия аргона и других инертных газов, может служить статья «Периодический закон Д. И. Менделеева и инертные газы» (Успехи физических наук, 1952, т. XLVII, в. 1, стр. 95—114).

К доб. 3g. Эта статья тесно связана с двумя последними изданиями «Основ химии» (изд. 7 и 8). В ней Менделеев старается согласовать новейшие по тому времени физические открытия, особенно открытие радиоактивности, с химико-механической трактовкой периодического закона, согласно которой химическая индивидуальность элементов (их «химизм») обусловливается их массой (т. е. «механическим» свойством), но не их электрическим характером.

С этой целью Менделеев привлек представление о световом, или мировом, эфире, пытаясь с его помощью объяснить прежде всего радиоактивные явления. Трактуя мировой эфир как обычный, но очень легкий химический элемент, Менделеев пытается определить его место в периодической системе и тем самым связать понятие мирового эфира с периодическим законом. Этой попытке суждено было стать лебединой песнью химико-механического взгляда на элементы. Под все нараставшими ударами, которые наносились новыми физическими открытиями, старая химико-механическая картина мира рушилась с неудержимой силой. На смену ей шла новая, по тем временам, электромагнитная картина мира и связанная с нею химико-электрическая трактовка химических элементов и их периодического закона. Эта картина оставалось господствующей в науке до исхода первой четверти XX в. и лишь во второй его четверти подверглась в свою очередь, коренной ломке благодаря созданию квантовой механики и развитию ядерной физики. При этом были восстановлены, но на новой основе, накоторые положения, которые Менделеев связывал с химико-механической трактовкой элементов, и прежде всего признание определяющей роли массы как фундаментального свойства частиц материи. Ныне это положение применяется в ядерной физике при характеристике атомных ядер и «элементарных» частиц.

Попыткэ некоторых современных авторов, следуя за идеями Менделеева, включить в периодическую систему элементов нейтрон ($n = 1$, ряд 0, гр. 0) и электрон ($e^- = 0$, ряд 0, гр. I) или позитрон ($e^+ = 0$, ряд, 0, гр. I) не

имеет под собой основания. Химические элементы представляют собой качественно определенную категорию частиц материи (атомов), будучи их видами. В нейтральном состоянии каждый из атомов любого элемента от Н до 102-го элемента имеет две сферы: ядро и оболочку. Периодическая система элементов выражает закономерность последовательного, постепенного образования электронной оболочки от наиболее простой (у Н), состоящей всего из одного электрона, до наиболее сложной из ныне известных, состоящей из 102 электронов. Если рассматриваются не атомы, а их ядра, т. е. если электронная оболочка атомов устраняется из поля зрения, то закономерность, которой подчиняются атомные ядра, оставаясь периодической, уже отличается от периодической закономерности, связывающей химические элементы (оболочки их атомов). Периодическая закономерность в изменении свойств и строения атомных ядер поэтому не укладывается в периодическую систему элементов с ее девятью группами, хотя и связана с нею. Для периодичности атомных ядер характерно, например, чередование четных и нечетных значений заряда ядра Z, а также массового числа А у элементов и их изотопов, что не находит своего отражения в периодической системе элементов. Периодическая система *атомных ядер*, представляющих собою качественно иную, чем сами атомы, категорию частиц материи должна явиться вместе с тем системой изотопов как разновидностей атомов. Она должна отразить закономерность последовательного, постепенного образования самих атомных ядер из нейтронов и протонов (нуклеонов) от наиболее простого ядра ($_1H^1$), состоящего из одного протона, до самого сложного из ныне известных, состоящего из 102 протонов и 151 нейтрона. Выдвигаемая в настоящее время идея существования внутри ядра нуклеонных оболочек и их постепенного заполнения может дать ключ к объяснению своеобразной периодичности в изменении свойств и строения атомных ядер.

Но ни нейтрон, ни электрон или позитрон, ни какая-либо иная «элементарная» частица, кроме протона, не может быть включена и в эту периодическую систему атомных ядер, поскольку ни одна из них сама по себе не может служить в качестве ядра для какой-либо атомной постройки, кроме протона, который, как известно, составляет ядро у атома обычного (легкого) изотопа водорода ($_1H^1$). Позитроний и мезотроний, в которых роль положительного ядра играет, по предположению, позитрон или положительный мезон не являются атомами, т. е. частицами химических элементов, а представляют собою образования качественно особого характера. Поэтому они не дают никаких оснований для того, чтобы расширять за счет их периодическую систему элементов или за счет позитрона и мезона расширять систему атомных ядер. Нейтрон же входит в состав атомных ядер лишь при наличии хотя бы одного протона (у $_1H^2$ и $_1H^3$). Поэтому он не может считаться за отдельное атомное ядро, а тем более за отдельный химический элемент.

Подобно тому как химические элементы образуют свою, качественно специфическую систему (периодическую систему элементов), а ядра атомов и изотопы — свою, так и «элементарные» частицы, начиная от легчайших (фотоны, нейтрино, электроны, позитроны) и кончая полутяжелыми (мезоны различного рода), тяжелыми (нуклеоны) и сверхтяжелыми (гипероны) частицами, должны составить свою, качественно специфическую, им свойственную систему, характер которой определится соответственно типу закономерности, присущей самим «элементарным» частицам и объединяющей их в общую систему. Включать же нейтрон, электрон или любую другую «элементарную» частицу в периодическую систему элементов, ставя ее над H или под He, значит игнорировать качественное своеобразие различных видов материи и их закономерностей, что ведет к смешению закономерностей различного порядка. Ссылка на Менделеева и его статью (**доб. 3g**) при этом неправомерна, так как в начале XX в. вопрос был еще совершенно не ясен и не изучен, что давало возможность Менделееву включать мировой эфир в число химических элементов и пытаться поставить в периодической системе элементов перед H предполагавшиеся им элементы *y* («короний») и *x* («ньютоний»). Повторение этой попытки спустя более полвека, при наличии множества фактов, доказывающих качественную специфику атомных ядер и «элементарных» частиц и их отличие от атомов, значит неправильно использовать авторитет Менделеева и явно грешить против современной науки.

Статья в «Вестнике и библиотеке самообразования» (**доб. 3g**) нашла многочисленные отклики. В журнале «Наука и жизнь», т. I, кн. II и III, 1904, стр. 499—525, за подписью «Я. Недымов», появилась статья под заглавием «Химическая природа мирового эфира по Д. И. Менделееву». Оттиск ее вплетен в т 1053 личной библиотеки Менделеева.

Откликаясь на работу Менделеева о мировом эфире, Недымов, в противоположность Менделееву, видит в эфире не что иное, как «ту первоматерию, из которой складываются атомы всех элементарных тел» (стр. 504 названного выше источника). Автор считает, вопреки действительности, удачными попытки Эмменса и Фитика осуществить превращение элементов и говорит о Менделееве как о решительном противнике «подобного взгляда на происхождение элементов». В связи с этим редакция журнала, имея в виду мнение Менделеева, сделала от себя примечание: «Вполне уважая особое мнение маститого ученого, заметим, однако, что многие авторитетные химики склоняются к противоположному взгляду» (там же).

Отклики на работу Менделеева (**доб. 3g**) появились также в Chemisches Zentralblatt, B. I, № 3, 1904, S, 137—138; в The Nation, New-York, 1904, где помещена рецензия на английское издание статьи (вырезка вплетена в т. 1052 личной библиотеки Менделеева; в тот же том вплетена вырезка из неизвестной газеты с рецензией под заглавием «The Ether» на то же английское издание статьи).

Когда спустя два года статья (**доб. 3g**) была издана отдельной книгой, автор снабдил ее особым предисловием; в виду важности этого последнего редакция воспроизводит здесь его целиком (см. Д. Менделеев, Попытка химического понимания мирового эфира, СПб., 1905, стр. 3—4).

[3] «ПРЕДИСЛОВИЕ

Осенью 1902 г. редактор готовившегося тогда выступить в свет «Вестника и библиотеки самообразования» стал просить меня чтобы я написал для первых номеров статью по какому-либо из вопросов, меня занимавших. Основная мысль начинавшегося издания была мне сочувственна, и я без дальних обсуждений написал статью под названием «Попытка химического понимания мирового эфира» (октябрь 1902 г.). Избранный предмет давно занимал мои мысли, но по разнообразного рода соображениям, мне не хотелось еще говорить о нем, особенно же потому, что меня самого не вполне удовлетворяли те немногие выяснения, которые считал могущими выдерживать критику, и я все ждал от опытов, которыми намерен был продолжить свои первые попытки, ответов, более обнадеживающих в правильности родившихся умозаключений. Годы однако, уходили, дела более настоятельные отрывали, да никто и не затрагивал вопроса, казавшегося мне жгучим, вот я и [решился сказать в отношении к нему — что и как умею, ничуть не претендуя на его решение, хотя бы приближенное. Притом предмет соприкасается со многими областями естествознания и мне казался доступным для популяризации. Считая свои мысли еще далеко не зрелыми, но содержащими много подробностей, достойных интереса даже для лиц, желающих расширить свое образование, я старался изложить дело в популярной форме, вовсе не думая о научной новизне и даже предполагая, что высказываемый мною ход суждений имеется у многих ученых, но не выражается ими лишь потому, что у ряда реальных посылок нет, да и быть скоро не может реального заключения.

Мое удивление было очень велико, когда из частных писем от моих заграничных ученых собратов и из печатных отзывов английских и американских журналов я узнал, что статью мою читают с интересом в кругах, для которых она совершенно не приготовлялась. Перевод ее явился даже на всесветном «эксперанто». Все это заставляет меня думать, что, кроме самостоятельности, в моих соображениях есть своевременность, несмотря на абстрактность, популярность изложения и явную незаконченность.

Воспроизвожу всю статью, ничего не убавляя и не прибавляя (кроме мелких редакционных изменений), преимущественно по той [4] причине, что многие спрашивают ее у меня и я ничем не могу их удовлетворить, Теперь, когда прошло почти три года со времени первоначального печата-

ния предлагаемой статьи, мне хотелось бы сделать немало добавлений к ее началу (к концу же не могу много добавить), но я не решаюсь на это теперь, а откладываю до последних глав своих «Заветных мыслей», потому что их предполагаю посвятить изложению научного миросозерцания — не вообще и во всяком случае без критики существующего, а лишь с желанием передать то, что с годами у самого меня уложилось в спокойное суждение. Мои «Заветные мысли» (поныне явилось 7 глав, в трех выпусках) начаты в 1903 г., то есть до начала японской войны и ранее тех внутренних русских событий, которые (в 1905 г.) нарушили так или иначе существовавшее у нас равновесие, а разгоревшись, заставили очень многих ждать мер и суждений, лишь резких и спешливо революционных (в том смысле, какой объяснен на стр. 223 моих «Заветных мыслей»), какими мои соображения и предложения не могут, да и не должны быть, хотя вся книга задумана именно в предвидении совершающегося и ради его рассмотрения с «постепеновской» точки зрения. Так как подобные суждения теперь, в этот момент, очевидно, неуместны, то я сперва решился не выпускать того, что уже напечатано в виде продолжения «Заветных мыслей», а затем и прекратил самое писание, дожидаясь событий, которые должны же привести к новому уравновешенному положению наше общественное сознание. Тогда я предполагаю приняться за окончание начатой книги, т. е. за изложение своих мнений о промышленности России, об управлении ею и об научном миросозерцании, могущем, по моему крайнему разумению, удовлетворить многих рассудительных русских в такой же мере, в какой оно самого меня удовлетворяет в последние годы. В эпоху столкновений и всякого спеха рассуждать спокойно даже самому трудно, а потому лучше подожду. А если до ожидаемого вскоре разумного конца совершающихся у нас событий дожить мне не придется, т. е. если мое мировоззрение со мной помрет, — беды ни для кого не будет. Ведь мысли, особенно заветные, дело действительно свободное или вольное, имя нельзя распоряжаться, как бы хотелось, если, как у меня, те мысли внушены не отрывочными явлениями или не минутным наитием, а всей совокупностию виденного, узнанного и продуманного. Малая часть этого вырвалась в самом начале предлагаемой статьи, и, признаюсь, этим я вполне доволен.

Июль 1905 г. *Д. Менделеев*»

Это предисловие было воспроизведено в изд. 2 книги Менделеева (1910 г.) и в т. II, стр. 463—464. (*Стр. 470*)

К стр. 5. Та же мысль, как и в самом начале **доб. 2f,** высказана Менделеевым в заключительной части к «Заветным мыслям», известной под названием «Мировоззрение» (сентябрь 1905 г.). Здесь со ссылкой на статью,

составившую **доб. 2f**, говорится: «По моему разумению, грань наук, доныне едва достигнутая и, по всей видимости, еще и надолго долженствующая служить гранью научного познания, грань, за которою начинается уже не научная область, всегда долженствующая соприкасаться с реальностью, из нее исходить и в нее возвращаться, эта грань сводится (повторю опять — для избежания недоразумений, — по моему мнению) к принятию исходной троицы не сливаемых, друг с другом сочетающихся, вечных (насколько это нам доступно узнавать в реальностях) и все определяющих: вещества (или материи), силы (или энергии) и духа (или психоза). Признание их слияния, происхождения и разделения уже лежит вне научной области, ограничиваемой действительностью или реальностью. Утверждается лишь то, что во всем реальном надо признать или вещество, или силу, или дух, или, как это всегда и бывает, их сочетание, потому что одинаково немыслимы в реальных проявлениях ни вещество без силы, ни сила (или движение) без вещества, ни дух без плоти и крови, без сил и материи. Развивать здесь эту тему вовсе не думаю, даже предпочитаю остаться неясным, но высказать ее в «Заветных мыслях» считаю необходимым, потому что. . . целая куча людей полагают, — по неведению, конечно, — что, занимаясь веществом и силами, ему свойственными, естествоиспытатели не признают духа, все сводят на вещество и силы». (Соч., т. XXIV, стр. 459—460). В этой связи Менделеев делает примечание, в котором говорит:

«Мысль, здесь излагаемая (о степени ее самостоятельности я и не думаю и даже прямо полагаю, что она очень широко распространена в ученых кругах), выражена более ясно в 1902 г. в статье «Попытка химического понимания мирового эфира», помещенной в «Вестнике самообразования», а недавно изданной мною отдельною брошюрою».

Здесь Менделеев более последовательно, чем в **доб. 2f**, разъясняет, по сути дела, с позиции материализма основной вопрос философии: дух не может существовать без материи и движения; однако того, что материя не может существовать без духа, Менделеев явно не утверждает. Материя не может существовать без движения, как, движение без материи — таков его взгляд, и этот взгляд направлен, с одной стороны, против идеалистов (спиритуалистов, энергетиков и т. п.), а с другой — против механических материалистов (признающих существование материи без движения) и вульгарных материалистов (сводящих духовное, психическое к материальному, физическому). Ниже, в комментарии **к стр. 37** данного доб. (к *стр. 513* основного тома), это положение разбирается подробнее. (*Стр. 470*).

К стр. 7. (Примечание). Полное название брошюры *И. А. Ярковского* «Плотность светового эфира и оказываемое им сопротивление движению». Автор принимает эфирные атомы за абсолютно твердые частицы, не обладаю-

щие упругостью. Плотность эфира относительно воздуха получилась у автора порядка 10^{-14} в отличие от результата, полученного В. Томсоном, который вывел для нее значение порядка 10^{-25}. (*Стр. 473*).

По поводу своих работ над разреженными газами, проведенных в 1874 г. с *М. Л. Кирпичевым*, Менделеев записал в «Списке моих сочинений»: «Когда работа (с Михаилом Львовичем Кирпичевым) при многократном повторении показала явные и неожиданные отступления от Бойль-Мариотова закона в разреженном воздухе, я решился это сообщить. Это оправдалось потом с разных сторон (особенно 1894 Рамзай и Balg...); но и по сих пор на этот значительный факт обращают мало внимания, — а жаль, он важен теоретически. Считаю эту работу — значительною» (Архив, т. I, стр. 60).

О кончине М. Л. Кирпичева (1875 г.) см. т. XV, стр. 321. В «Списке моих сочинений» сказано: «Очень я и все любили Михаила Львовича — он очень много обещал, — умер чахоткой». (Архив, т. I, стр. 62). (*Стр. 474*).

К стр. 9. Этим Менделеев разбивает уступки агностическому взгляду на атомную теорию, якобы представляющую собою лишь рабочую гипотезу, введенную ради удобства. (*Стр. 476*)

К стр. 23. Мысль о возможном существовании галоида ? = 3 Менделеев выдвигал еще в день открытия периодического закона (17 февраля 1869 г.). Ныне представителем группы галоидов в периоде I может считаться H, который вместе с тем относится и к щелочным металлам. Поэтому место H в современной периодической системе следует представлять как соединяющее в себе одновременно две клетки: над Li и F. (*Стр. 493*)

К стр. 25. Таблица элементов в **доб. 3g** отличается от таблицы в изд. 8 «Основ химии» (см. **доб. 8a** на *стр. 368* в основном томе) тем, что в ней а) опущены обобщенные формулы соединений с O и H, подпись и дата и б) добавлен нулевой ряд с постановкой элемента *x* в гр. 0 и с добавлением перед H в гр. **0** ряда I элемента *y*. В остальном обе таблицы совпадают полностью. (*Стр. 497*)

К стр. 27. Это положение совершенно правильно в применении к химическим элементам, как это Менделеев показал во всех своих работах (см., напр., **ст. 10** и **доб. 3b**, где встречаются аналогичные формулировки). Но из этого не следовало, как это ясно ныне, что предполагавшийся мировой эфир, будучи элементарен в физическом отношении, должен был также подчиняться, периодическому закону *химических* элементов, как об этом говорилось выше, в общем комментарии к **доб. 3g.** (*Стр. 500*).

К стр. 37. По поводу своей поездки в Париж (весной 1902 г.) Менделеев сделал следующую запись в своей записной книжке: «апреля 16/29 втор{ник}.

В 3 ч. у Беккереля (Jard{in} des Plantes) с M-r et M-me Curie. Все, что можно, радиоактивное видел. От чего содейств{ует} разряду? ZnS светит от раствора. Заряжение проходит» (цит. по «Материалам по истории отечественной химии», 1950, стр. 108—109). Далее следует другая запись:

«1) Вещество и его формы

2) Силы и их {формы}

3) Дух и его формы.

Первое нельзя без второго и обратно, третье — без 1{-го} и 2{-го}, но надо сознать — есть ли дух в материи и силах? Радиоактивные вещества, спиритизм? Что же такое индивидуализация, ассоциация, вечность общая или индивидуальная??? Париж. Апр. 1902» (там же, стр. 109). Из этих записей видно, что изучение радиоактивных явлений Менделеев предпринимал также с той целью, чтобы не дать возможность энергетикам (мыслившим движение без материи, т. е. 2-е без 1-го) и спиритам (мыслившим дух без материи, т. е. 3-е без 1-го) использовать новые, мало еще изученные физические явления для мнимого обоснования своих идеалистических концепций. (*Стр. 513*)

К доб. 4g. К стр. 92. Непосредственно перед этим местом в «Основах химии» (изд. 8, стр. 91—92) шел следующий текст:

[91] «Обращаясь к другим составным частям воздуха (кроме N^2, O^2, H_2O, и CO^2), прежде должно упомянуть о содержании в нем *Аргона* Ar (означается иногда просто A), об открытии которого (1894) Релеем и Рамзаем сказано уже выше. Когда Релей нашел, что азот, остающийся из воздуха после удаления O^2, H^2O и CO^2, тяжелее (на 1/200) азота, приготовляемого из всяких (кислородных, водородных, металлических и углеродных) его соединений, стало несомненным, что в азоте воздуха содержится подмесь газа более тяжелого, чем азот. Чтобы его получить в отдельности, надлежало перевести азот в какие-либо из его разнообразных соединений, так как подмесь та, очевидно, не входит в такие соединения, какие образует азот. Два способа, примененные для этого, состоят в окислении азота и в поглощении его металлическим магнием.

Уже Кавендиш (1786) заметил, что азот воздуха в соответственных условиях, особенно в присутствии щелочи, при действии электрических разрядов и при взрыве гремучего газа, может быть превращен в азотную кислоту, если прибавлять к воздуху достаточное количество кислорода (и влаги), и он вскоре затем заметил уже, что часть азота не превращается в азотную кислоту. В этой части Кавендиш, несомненно, имел под руками аргон и его спутников, но малость остатка служила, вероятно, причиною того, что он не исследовал остающийся газ ближе. Превратившись в азотную кислоту, то есть окислившись, азот удаляется легко [92] (при помощи щелочи, дающей соль азотной кислоты), и, если был взят избыток кислорода, его (пропустив чрез накаленную медь)

также легко удалить, но все же способ этот сложен и потому его заменили поглощением азота с помощью мелкораздробленного металлического магния [164], который при накаливании переводит азот в твердый нелетучий азотистый магний N^2Mg^2, не поглощая аргона [165]. Остаток, не поглощаемый магнием, оказывается газом, имеющим по отношению к водороду плотность около 20, тогда как азот около 14, а кислород около 16. Такой же газовый остаток, не поглощаемый ни обычными растворами реагентов (щелочами, кислотами, солями), ни медью, магнием, литием и другими накаленными металлами, получается из воздуха, выкипяченного (бывшего в растворе) из обыкновенной и морской воды и из воды многих минеральных источников (в Пиренеях, в гейзерах Исландии, в Германии и др.), и здесь такого остатка даже более, чем в обыкновенном воздухе, для которого из 1000 получается около 7 литров остатка. Этот остаток при охлаждении жидким воздухом, испаряющимся под уменьшенным давлением (т. е. при температуре около—200°), превращается вполне в жидкость (часть кристаллизуется, особенно при температуре жидкого водорода). Если эту жидкость испарять под обыкновенным давлением (760 мм), то часть ее улетучивается ранее — 186°; эта часть содержит гелий и неон, о которых далее говорится, а часть остается жидкою при температурах гораздо более высоких, чем — 186° (это криптон и ксенон, см. далее), но главная масса перегоняется именно около этой температуры. Часть остаточного газа, кипящая от —185° до —187° (при 760 мм давления), представляет настоящий аргон, которого по объему в воздухе содержится около 0,7% (а его спутников — гелия, неона, криптона и ксенона — всех вместе, судя по имеющимся данным, менее 0,2%). При температуре около —190° аргон легко застывает в твердую массу, бесцветную, как лед. В газообразном состоянии аргон в 19,8 раз тяжелее водорода, в жидком же виде (при —186°) в 1,5 раз тяжелее воды». (*Стр. 517*)

К стр. 493. Непосредственно перед этим местом дополнений в «Основах химии» (изд. 8, стр. 492—493) шел следующий текст, относящийся к приведенному выше месту из этой же книги:

[492] «[164] Для разъяснения того, почему азот воздуха тяжелее азота, полученного из его соединений, Релей и Рамзай еще ранее уединения аргона делали много поучительных опытов, показавших, что искомая подмесь тяжелее азота и от него отличается явственно. Так, например, они разделяли воздух диффузиею (через пористую глиняную трубку) на часть, более легкую (диффундирующую), и на более тяжелый остаток и из них обеих получали азот (поглощая O^2 медью). Оказалось, что диффундировавший азот был явно легче того, который остался, т. е. в нем скопилась тяжелая подмесь.

Весьма важно заметить, что Релей и Рамзай получили этим путем аргон не только из азота воздуха, но и из азота, полученного из его соединений, хотя в первом случае получилось из 100 объемов азота более 1 объема аргона (и его спутников, см. далее), а во втором только около 0,1 объема. Авторы объясняют появление в последнем случае аргона тем, что собирали газ над водою, а из нее мог выделяться растворенный в ней аргон. Пока это не разъяснено и вопрос остается еще открытым.

[165] Проф. А. П. Лидов (1902) показал, что поглощение азота магнием столь полно, что им можно пользоваться для весового определения количества азота.

Остаток после поглощения азота магнием первоначально (1894—1895) считался чистым аргоном, но потом, особенно благодаря исследованиям Рамзая и Траверса, он оказался смесью по крайней мере 5 газов: гелия, неона, аргона, криптона и ксенона.

Так как аргон не удалось перевести ни в какое соединение, то дальнейшее очищение доныне невозможно. Убеждение в однородности вещества получается однако: постоянством температур кипения и замерзания, самотоятельностью спектра, а также тем, что диффузия чрез пористые перегородки дает части одинаковой плотности.

Критическая температура аргона около —117°, а критическое давление около 53 атмосфер.

. . . Для характеристики и определения самостоятельности аргона и его спутников (гелия, неона, криптона и ксенона) очень важен состав светящегося спектра, даваемого газом, [493] когда в нем происходит разряд (между двумя платиновыми проволоками, как гейслеровской или плюккеровской трубке) значительно напряженного электричества (см. гл. 13). Спектры аргона и его спутников (как и некоторых других газов) изменяются, смотря по напряженности электричества и по упругости газа, в котором происходит разряд. Характерными линиями для аргона (Крукс, Дорн и др.) считаются две красные с длинами волн 707 и 696 миллионных долей миллиметра (тысячных микрона).

Бертло в 1895 г. получил аргон от Рамзая, ввел его вместе с бензолом C^6H^6 в прибор, где подверг «тихому разряду», и заметил, что аргон поглощается и, присоединяясь, дает вещество, сходное с тем, которое получал ранее в этих же условиях с азотом. Был ли чист аргон — неизвестно. И разъяснений доныне нет.

Заметим еще, что гелий оказался при 200° и особенно при высших температурах способным проникать чрез фарфор, стекло, платину и сплавленный кварц (Jaquerod и др., 1904—1905), что по моему мнению, составляет для него и вообще для аргоновых газов как бы переход к всепроницающему мировому (световому) эфиру. При 800° и выше кварц проницаем и для водорода, кислорода и других веществ». (*Стр. 520*)

К доб. 5g. К стр. 732. Это — одно из замечательнейших предвидений Менделеева, смысл и значение которого выяснились лишь в последние два десятилетия в связи с исследованиями ядерных превращений урана как самого тяжелого из всех элементов, известных до 1940 г. Следующая за этим местом рекомендация Менделеева — тщательно изучать уран — может рассматриваться ныне как завет великого химика, адресованный более молодым поколениям ученых. (*Стр. 523*)

К добавлениям H

Доб. 1h представляет собой развитие идей, выдвинутых Менделеевым в предшествующих работах: в «Органической химии» (1861—1863 гг.) (см. **доб. 6k**), в **ст. 6** и **7** (1870—1871 гг.), в изд. 1 «Основ химии» и в позднейших их изданиях, особенно же в сообщении 1882 г. «О приложимости третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений» (реферат см. в **доб. 2i**), а также в сообщении 1886 г. (**ст. 12**). В **ст. 7**, на стр. 169—170 в основном томе, так же как и в изд. 2 «Основ химии» (стр. 921), наряду с законами (или принципами) периодичности и предела, назван закон (или принцип) замещений.

В **доб. 1h** основная мысль состоит в следующем: 1) химическое взаимодействие атомов рассматривается по аналогии с механическим взаимодействием макротел; 2) атомы в молекуле рассматриваются как движущиеся подобно планетам вокруг солнца, а не как закрепленные наглухо, словно надетые на неподвижные жесткие стержни, т. е. рассматриваются динамически, но не статически.

Кроме того, в рассматриваемом доб. делается попытка рассмотреть с позиций третьего начала механики Ньютона оба основные свойства элементов (атомный вес и атомность), взаимная связь которых выражала в XIX в. самую суть периодического закона. Поэтому было бы неправильно рассматривать эту работу как имеющую отношение лишь к области органической химии.

В т. 1015 вплетен также листок с извещением о чтениях в Королевском институте (Royal Institution of Great Britain. Probable Arrangements for the Friday Evening Meetings after Easter, April 5, 1889). В «Списке моих сочинений» по поводу него записано: «163а. Объявление о чтениях в Royal Institution в 1889 г., где и мое назначено на 31 мая н. с.». (Архив, т. I, стр. 78). Предисловия к **доб. 1h**, так же как и к **ст. 13**, см. в **доб. 2u**. (*Стр. 529*)

К стр. 17. Эту идею всеобщего движения автор выразил в своих лекциях 1871 г. (см. **доб. 3n**) и в «Основах химии» (см. **доб. 5h**, *стр. 600* в основном томе).

Аналогия между миром атомов и миром небесных тел проводилась автором неоднократно (см., напр., **доб.** 4h, *стр. 591* в основном томе и **доб.** 5h, там же, *стр. 597*). (*Стр. 530*)

К стр. 22. Здесь подчеркнута основная идея периодического закона. (*Стр. 535*)

К стр. 23. Здесь вновь раскрывается связь излагаемого вопроса с периодическим законом. Приведенные четыре водородистые соединения составили в свое время исходный пункт при изложении ч. 1 «Основ химии» (изд. 1). (См. **доб.** 1a и 2o). (*Стр. 537*)

К стр. 36. Из этих слов ясно, что Менделеев выступал не вообще против структурной теории, как это иногда ему приписывается в нашей литературе, а против тех ограниченностей (абсолютная неподвижность атомов, закрепленных жесткими связями, постоянная атомность у элементов и т. д.), которые привносили в эту теорию метафизически мыслившие химики-«структуристы». Отсутствие расхождений между Менделеевым и Бутлеровым в понимании самого существа теории химического строения, свободной от указанных ограниченностей, видно из письма Менделеева к Эрленмейеру 1871 г. и из лекций Менделеева по органической химии 1868 г. (см. Научный архив, т. I, стр. 705—707, 711—712); см. также **доб.** 2n. (*Стр. 552*)

К стр. 37. Здесь вновь подчеркнута связь данной работы с основными положениями учения Менделеева о периодическом законе; подробнее эти мысли развиты во втором Лондонском чтении (см. **ст.** 13). (*Стр. 553*)

К доб. 2h. Это доб. представляет собою, по существу, общее введение к **ст.** 14 и к **доб.** 1d и 2d, написанным для того же словаря. Оно носит обобщающий, философский характер в еще большей степени, чем **ст.** 13 и **доб.** 1h. В нем четко проводится материалистический взгляд на вещество и его виды, на химические элементы. (*Стр. 555*)

К стр. 152. Динамическое идеалистическое учение под названием «энергетическое мировоззрение» получило распространение с 90-х годов XIX в., являясь одним из проявлений кризиса физики. Менделеев критикует это учение в ряде работ (см. **доб.** 5h, *стр. 603* в основном томе). (*Стр. 556*)

К стр. 156. По поводу замены слова «Атом» словом «Индивидуум» см. в «Основах химии» (**доб.** 5h, *стр. 598* в основном томе и в **ст.** 13, там же, *стр. 215*). (*Стр. 568*)

К стр. 158. (Примечание). Менделеев, по-видимому, имеет в виду так называемую узловую теорию химических соединений, которую разрабатывал

М. Н. Теплов. В этой теории большое место занимает понятие «эфир». По мнению Теплова, взаимодействие частиц осуществляется при посредстве разделяющего их эфира. Электрические свойства элементов объясняются при помощи допущения первоматерии (единого вещества), из которой образуются все элементы. Распределение частиц этой первоматерии в атомах элементов достигается благодаря воздействию эфира. В конце 70-х годов Теплов напечатал часть своих работ, в частности, в виде приложения к вып. 7 ЖРФХО за 1879 г., под заглавием «Мысли о строении молекулы и химическое сродство»; позднее продолжая разрабатывать свою теорию, он напечатал в том же журнале следующие работы: «К вопросу о пространственном расположении элементов» (ЖРФХО, т. XX, 1888, вып. 4, ч. химич., отд. 1, Приложение, стр. 1—16; вып. 5, ч. химич., отд. 2, Приложение, стр. 17—29), «К вопросу о растворах серной кислоты» (ЖРФХО, т. XX, вып. 7, ч. химич., отд. 1, стр. 585 и вып. 8, ч. химич., отд. 2, Приложение, стр. 1—12), «Углеводороды C_nH_{2n+2} с точки зрения узловой теории химических соединений» (Сообщение на заседании отделения химии РФХО 1 декабря 1888 г.).

В 90-х годах М. Н. Теплов продолжал печатать в ЖРФХО статьи и сообщения о применении его «узловой теории» к различным химическим соединениям. В работе «Кое что о бензине, толуэне и антрацене» (СПб., 1893) он указывал, что из химиков откликнулись на его теорию только двое: Л. Н. Шишков и Д. И. Менделеев. Последний, по свидетельству Теплова (см. стр. 43 указанной выше работы), сказал: «Да, в узловой теории что-то такое есть». «Но это было давно, — добавляет автор, — что они думают теперь, мне неизвестно». (*Стр. 573*)

К стр. 159. Церотен (напечатано в Словаре «церотент») = $C_{27}H_{54}$ (см. тот же Словарь, т. XXXVIII, 1903, стр. 111). (*Стр. 576*)

К доб. 3h. К стр. VI. По поводу предполагаемого корония см. **доб. 3g,** *стр. 496—498* в основном томе. (*Стр. 586*)

К доб. 4h. К стр. 405. Здесь, в этом первом дополнении к «Основам химии» важен (с точки зрения учения о периодическом законе) ряд положений, в частности следующие:

а) возможность «определять место изучаемого в системе известного», которым Менделеев руководствовался при своих предсказаниях не открытых еще элементов и при уточнении свойств известных элементов в соответствии с их местом в периодической системе;

б) признание понятия об элементах в химии за первичное, почти не подлежащее дальнейшему анализу отчасти объясняет отношение автора к таким открытиям в физике конца XIX в., как электрон и радиоактивность;

в) положение, что истина постигается через правду, Менделеев применял еще ранее — к истории утверждения периодического закона в науке (см. доб. 41, стр. 232). (*Стр. 589*)

⊙⊙ Заключительные слова этого абзаца самым решительным образом направлены против агностических утверждений о мнимых границах познания. В следующем абзаце, который начинается со слов: «У научного изучения предмета две . . . цели» обобщается, в частности, то, что дал в области научного предвидения периодический закон. Очень важна высокая оценка, даваемая Менделеевым теоретическому предвидению, предсказанию и ставящая его не ниже, а выше («имеет высшее значение») по сравнению с опытным установлением новых фактов, с чисто эмпирическим открытием новых явлений. (*Стр. 590*)

К добавлениям I

К доб. 1i. Эти рефераты можно было бы располагать непосредственно после каждой основной статьи или каждого добавления, которые в них прореферированы. Однако, с редакционной точки зрения, оказалось более целесообразным сосредоточить их в конце добавлений в виде особого раздела, соединив с теми рефератами, для которых отсутствует у Менделеева полное изложение его работ, или же это полное изложение не приведено в основном томе, как это имеет место в случае сообщения о сложности частицы углерода и теплоемкости.

В протоколе заседания РХО 6 ноября 1868 г. имеется важное указание на то, что Общество «решает для избежания проволочек в печатании протоколов, чтобы члены, делающие сообщения, представляли краткие извлечения для протоколов» (ЖРХО, т. I, вып. 1, 1869, стр. 5). Из этого решения следует, что рефераты сообщений Менделеева, сделанных на заседаниях РХО (позднее РФХО), были написаны самим автором, т. е. представляют собою авторефераты. (*Стр. 605*)

К реферату от 6 марта 1869 г. Среди историков химии высказывалось мнение, что это было сообщение не о **ст. 2**, а о **ст. 1**. Такое мнение опровергается указанием самого автора в «Основах химии» (**ст. 15**, *стр. 313* в основном томе), откуда и взято редакцией название этого реферата (*Стр. 605*)

К реферату от 23 августа 1869 г. Позднее этот реферат был напечатан в т. I Трудов 2-го съезда естествоиспытателей (1870 г.) с небольшими изменениями редакционного характера, которые коснулись нумерации пунктов: порядковый номер у первого пункта снят, и первым стал пункт второй, вторым — пункт третий и т. д., так что общее число перенумерованных

пунктов сократилось до десяти. Черновик этого реферата недавно обнаружен в архиве Менделеева (см. Научный архив, т. I, стр. 74, 867). В черновике выражено намерение: «Отличить ряд{ы} Na—Cl; Ag—J». В опубликованном же реферате приведен лишь один ряд Ag—J. В других черновых материалах Менделеева, относящихся к тому же сообщению (**ст. 3**), отражено указанное сопоставление двух рядов (см. *ф. 7* на *стр. 37* в основном томе), причем здесь ясно выступает то, что место между Cd и Sn, на котором вначале был поставлен уран, теперь оставлено пустым (под Al стоит прочерк в ряду Ag—J). Этот прочерк отсутствует в напечатанном реферате, где Cd и Sn вплотную примыкают один к другому. Возможно, что это произошло по чисто техническим причинам: Менделеев мог поставить сначала вертикальную черту на месте отсутствовавшего урана, как это он сделал в другом своем черновике, составленном еще в июне 1869 г. (см. *ф. 8* на *стр. 45* в основном томе), но затем эта черта из указывающей на пропуск в ряду элементов превратилась в обычную разделительную линию и была проставлена между всеми остальными элементами этого ряда. (*Стр. 605*)

К реферату от 2 октября 1869 г. Ср. с более подробным рефератом В. Рихтера в Berichte (Научный архив, т. I, стр. 88—90). (*Стр. 606*)

К доб. 2i. К реферату от 6 ноября 1869 г. Это сообщение подробно прореферировано В. Рихтером в Berichte (т. II, стр. 662). Дополнительные материалы к этому реферату см. **в доб. 1m.** (*Стр. 609*)

К реферату от 5 марта 1870 г. В архиве Менделеева обнаружены два подготовительных варианта этого реферата (Научный архив, т. I, стр. 645—648). С сообщением об аммиачнометаллических соединениях связаны дальнейшие планы изучения их, а также соединений с кристаллизационной водой (см. там же, стр. 649—650). Материалы всех этих исследований Менделеев начал объединять и обобщать в статье «О некоторых так называемых молекулярных соединениях» (см. **доб. 2l**). Сообщение, сделанное на заседании РХО 5 марта 1870 г., было прореферировано В. Рихтером в Berichte (т. III, 1870, стр. 422—423). (См. Научный архив, т. I, стр. 651—652). (*Стр. 610*)

К реферату от 21 августа 1871 г. Главная цель данной работы — рассмотреть удельные объемы хлористых соединений в соответствии с расположением элементов по периодической системе. В течение лета 1871 г. Менделеев произвел многочисленные исследования в этом направлении; сохранившиеся записи опубликованы в Научном архиве, т. I, стр. 545—556, 579—585, 619. К данной работе, как показывают черновые записи Менделеева, непосредственно примыкает его исследование о перекисях (**ст. 8**).

После этого реферата в том же томе ЖРХО, где он помещен, на стр. 248, напечатано:

«Н. П. Нечаев предложил, в виде дополнения к сообщению Д. И. Менделеева, общее выражение для удельных объемов».

Сообщение об удельных объемах хлористых соединений прореферировано В. Рихтером в Berichte (т. IV, 1871, стр. 931), причем Рихтер просто перевел на немецкий язык текст реферата, напечатанного в России (см. Научный архив, т. I, стр. 558). (*Стр. 611*)

К реферату от 24 августа 1871 г. (Сообщ. 1). Главная цель данной работы — показать, что соединения окислов и солей с кристаллизационной и гидратной водою подчиняются периодическому закону (см. записи Менделеева в Научном архиве, т. I, стр. 285—296).

Вслед за рефератом сообщения о кристаллизационной воде в том же протоколе сказано:

«Сообщение это встречено было общим сочувствием гг. членов секции. Оно вместе с тем вызвало продолжительные прения.

Н. А. Бунге заметил, что в одном из тезисов его магистерской диссертации высказано, что в солях сумма паев кристаллизационной воды находится в зависимости от числа атомов, входящих в состав солей.

Н. Н. Бекетов высказал мысль: не есть ли теория, сообщенная Д. И. Менделеевым, дальнейшее развитие теории атомности, и пояснил это некоторыми фактами. Д. И. Менделеев ответил, что против этого говорит следующее: понятие о водяном остатке, лежащее в основании его соображений, было дано и им самим применено гораздо ранее появления учения об атомности».

На *ф. 19* отражен один из черновых расчетов, цель которого состояла в том, чтобы показать, что гидратная вода присоединяется к окислам в количестве, соответствующем положению элемента в периодической системе. Кристаллизационная же вода, по Менделееву, не отличается резко от гидратной.

Оба сообщения (о кристаллизационной воде и изоморфизме фтористых соединений, которые наблюдал Мариньяк) были прореферированы В. Рихтером в Berichte, т. IV, 1871, стр. 931, 933 (см. Научный архив, т. I, стр. 298—299). (*Стр. 611*)

К реферату от 24 августа 1871 г. (Сооб. 2). Главное в сообщении — рассмотреть некоторые сложные проявления изоморфизма с точки зрения периодического закона, т. е. взаимоотношения элементов, расположенных согласно этому закону. В ЖРХО, т. III, вып. 7, стр. 249, напечатано по поводу сообщения Бекетова:

«*Н. Н. Бекетов* сообщил некоторые факты относительно функций хлора и фтора, находящиеся в противоречии с принятою атомностью для

этих элементов; между прочим, сказал, что два атома хлора могут быть взаимно соединенными и все-таки обладать двуатомным характером. Как доказательство этого указал на ряд двойных хлористых соединений титана и олова».

После этого выступил Менделеев, а затем В. В. Марковников, сообщение которого напечатано на стр. 250 того же журнала:

«В. В. Марковников, в добавление к высказанному Н. Н. Бекетовым, указал на факты, говорящие в пользу того, что пай фтора следовало бы удвоить и в этом виде считать его аналогом кислорода; хотя соединения, указанные В. В. Марковниковым, и не противоречат такому взгляду, но и не согласуются с плотностью пара некоторых фтористых соединений». (*Стр. 612*)

К реферату от 12 ноября 1881 г. Главное в этом сообщении — показать, что открытие так называемой надсерной кислоты (т. е. перекиси серы) не противоречит периодическому закону, а, напротив, согласуется с ним.

Бертло открыл перекись серы в 1878 г. и назвал ее acide persulfurique.

В реферате развиваются положения, касающиеся понятия перекиси в его связи с периодическим законом, выдвинутого в **ст. 8.** См. также «Основы химии», изд. 4, 1882, стр. 918—919. Отзыв на этот реферат см. в Chemisches Zentralblatt, № 10, 1882, стр. 145. (*Стр. 612*)

К добавлениям J

К доб. 1j. Так как в основном томе помещены только списки и таблицы элементов и их соединений, то в дополнительных комментариях к ним редакция сочла необходимым привести некоторые фрагменты из текста диссертации Менделеева об изоморфизме. Эти фрагменты дают представление об общей направленности всей диссертации и разъясняют смысл отдельных списков и таблиц, помещенных в основном томе. Кроме того, общим дополнением к всему этому материалу служит **доб. 1k.**

Диссертация под ее первоначальным названием «Изоморфизм в связи с отношениями кристаллической формы к составу» была помещена в Горном журнале за 1855 г., в № 8 (стр. 229—400) и № 9 (стр. 405—467). В примечании к ее заглавию сказано: «Статья старшего учителя Симферопольской Гимназии, Дмитрия Менделеева». Даты выхода журнала в свет можно определить по визам цензора: № 8 — 21 декабря 1855 г., № 9 — 1 февраля 1856 г.

В это же время готовилось к выпуску в свет отдельное издание диссертации. По сравнению с журнальной статьей в заглавии добавлено слово «другими»: «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической

формы к составу» (это название принято в основном томе) и произведена разбивка всей работы на шесть отделов.

Отдельное издание диссертации визировано цензором 28 января 1856 г., а на личном экземпляре Менделеева записано: «Получил 30 марта 1856 г.».

Некоторые сведения по поводу этой диссертации и истории ее написания содержатся в книге М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. I, 1938.

Работа начинается следующим введением (§ 1):

[229] «Законы минералогии, как и других естественных наук, относятся к трем категориям, определяющим предметы видимого мира: к форме, содержанию и свойствам. Законы форм подчиняются кристаллографии; законы свойств и содержания управляются законами физики и химии. Хотя каждая из этих наук достигла многого по отношеиию к ископаемому царству, однако несомненно, что только слияние выводов из всех трех наук может дать истинно ясное понятие как о сущности всего царства, так об отдельных группах и о самих неделимых. Законы, связующие форму и содержание, т. е. кристаллический вид и химический состав, — самые обильные последствиями для науки. Причина, заставляющая тела принимать определенную геометри[230]ческую форму, нам неизвестна, да и едва ли постижима, потому должно искать средства согласить состав и форму по внешним, доступным для нас явлениям. Согласить форму и состав весьма легко, если бы мы знали законы внутреннего устройства тел. Потому-то видим, что соотношения между содержанием и формою во все времена подавали повод к заключению о внутреннем строении тел».

Далее, останавливаясь на случае единства форм при разности химического состава, Менделеев пытается более точно определить понятие одинаковости форм:

[256] «По смыслу определения таких форм их можно называть: сходными, тождественными, одинаковыми, подобными. Все эти названия означают одно и то же понятие, потому что невозможно положить строгих пределов сходству форм и изоморфности двух тел. Здесь, как и везде при изучении явлений природы, между отрицанием и утверждением *одного признака* существует множество переходов, границы которых часто бывают произвольны и искусственны. Только истинные таланты, обладающие естественноисторическим тактом, умеют провести и здесь предельную черту, соображая общность предпочтительно пред частностию, пред известным *одним признаком*. В обслуживаемом предмете истинный талант показали: Митчерлих, Берцелиус, Копп, Жерар».

Позднее, особенно в конце 60-х годов, идея об отсутствии в природе резких границ нашла свое прямое отражение в критическом отношении Менделеева к резкому делению элементов на металлы и неметаллы (метал-

лоиды) или на обособленные между собою «естественные группы» (см. **ст. 2** и **7**).

Отмечая далее, что при образовании изоморфной смеси двух солей получаются кристаллы в форме соли, преобладающей по числу паев, Менделеев в § 20 пишет:

[265] «Это подчинение одной формы другой есть, кажется, всеобщий закон природы, проявляющийся тогда, когда составляются два тела, близко сходные между собою, т. е. разновидности или расы одного вида. Тогда следовало бы (*как кажется* a priori) получить среднюю форму с большею вероятностью, чем при сочетании различных видов, но в действительности всегда в этом случае удерживается та или другая из форм соединившихся. Так, приплод от самца и самки есть или самец или самка; от [266] арабской кобылы и английского скакуна происходит порода той или другой страны; белая мышь с обыкновенною серою мышью никогда не даст, по наблюдению Коладона (Coladon), мышонка с пестрою шкурою, а всегда или с чисто белою или с обыкновенною; ветка благородной яблони на дичке или не принимается или дает хорошее яблоко, а не что-либо среднее между дичком и хорошим яблоком и т. п. Примеры крайних форм и отсутствие промежуточных, может быть, многое объяснят впоследствии, в особенности по отношению к различению видов от разновидностей минералов».

В дальнейшем Менделеев развил эту мысль при разработке периодического закона; между двумя смежными по периодической системе элементами он особо подчеркивал отсутствие постепенности перехода, вследствие чего между ними всегда имеется ясно выраженный скачок. Но при этом переход от одной противоположности к другой, например от металлических свойств к неметаллическим («металлоидным»), совершается постепенно через последовательное нарастание одних и столь же последовательное ослабление других как в пределах группы, так и в пределах ряда (см. **ст. 6, 14, 15** и др.).

Таким образом, здесь нет никакого противоречия между утверждениями об отсутствии резких граней в природе и о подчинении одной формы другой без образования промежуточных, т. е. переходных, форм между двумя сочетающимися друг с другом крайностями. (*Стр. 616*)

К стр. 271. Непосредственно перед этим списком в § 23 Менделеев указывает:

[271] «Изоморфные соединения, встречающиеся отдельно (а не смеси или соединение изоморфов между собою. . .), гораздо легче могут быть изучаемы и потому более известны. Считаю не излишним привести список классических изоморфов, как искусственных, так и встречающихся в природе».

Далее следует список изоморфов, помещенный на *стр. 616—620* в основном томе, для которого редакция взяла в качестве заголовка последние слова (начиная со слова «список») в приведенной выше фразе.

Анализ разбивки элементов на группы по их изоморфизму, а также группировка изоморфных тел по типу кристаллических систем имели большое значение в деле подготовки открытия периодического закона: в большинстве случаев, как и в случае системы Грема (см. *стр. 620* в основном томе), это были как раз те самые естественные группы элементов, которые в 1868—1869 гг. Менделеев стал сопоставлять между собою сначала по значению их атомности, а начиная с 17 февраля 1869 г. — по величине атомных весов смежных членов попарно сопоставленных групп (см. **ст. 1**, *ф. 1*; **ст. 2** и др.). (*Стр. 616*)

К стр. 276. Непосредственно за приведенным выше списком изоморфов следует § 24, в котором формулируются выводы, вытекающие из анализа этого списка:

[276] «Эти выводы суть:

1) Абсолютная тождественность форм существует только для тел правильной системы.

[277] 2) Изоморфные соединения других систем всегда представляют некоторое различие в углах и осях, но каждой группе изоморфных соединений соответствует своя пирамида или свой ромбоэдр и изменения его незначительны (таблица II).

3) Все случаи изоморфизма, приведенные выше, представляют совершенное подобие атомного состава.

4) Все они могут быть изъяснены из изоморфизма их составных частей.

5) Так как даже многие изоморфы представляют диморфизм (изодиморфизм, примеры Ir и Pl, №№ 5 и 24, 11 и 25, 21 и 28, 20 и 27), даже триморфизм (примеры $\dot{N}i\bar{S} + 7\ddot{H}$, №№ 13, 33 и 37), то неудивительно, что некоторые простые тела в одних соединениях не дают тождественных форм, образуя их в других, например в №№ 3, 9, 21, 28 и во многих других случаях; кали K изоморфно натру $\dot{N}a$, тогда как в №№ 32 и 31 оба эти вещества придают одним и тем же соединениям разные формы (гетероморфны); такое же различие существует между $\dot{K}$ и $\dot{M}g$, $\dot{C}a$ и $\dot{N}a$, $\dot{C}u$ и $\dot{F}e$». (*Стр. 620*)

К стр. 278. Системе Грема, т. е. расположению простых тел в группах на основе изоморфного соединения по Грему, предшествовал текст § 25:

[277] «Плодом сличения изоморфных соединений была группировка как тел простых, так и их окислов. Должно заметить при этом, что весьма часто смешивали сходство в химическом характере со сходством формы, впрочем закон Митчер[278]лиха. . . подавал тому явный повод. Для простых тел привожу систему Грэма (Graham). Основываясь на изоморфном соединении, Грэм располагает простые тела в следующих группах». (Далее на *стр. 620* в основном томе следует система Грема). (*Стр. 620*)

⊙⊙ Вслед за приведением системы Грема, в которой элементы («простые тела») разделяются на группы по их изоморфным соединениям, Менделеев писал:

[278] «Между каждыми двумя группами есть посредствующие, переходные тела; так, между 2 и 10 — Cr, 2 [279] и 3 — Ca, 2 и 4 — Mg, 6 и 7 — Bi, 4 и 8 — Ag и т. д. (Otto—Graham, Lehrbuch, 2 Aufl., т. 1, стр. 646). Хлор, фтор и сходные с ними иногда заступают место кислорода; по крайней мере так признают это многие химики и минералоги, например Герман, Шерер и другие.

§ 26. Изоморфизм простых тел, по мнению Митчерлиха и его последователей, должен служить объяснением изоморфизма соединений. Потому изоморфизм солей должен объясняться изоморфизмом окисей и кислот, а изоморфизм окисей и кислот должен, в свою очередь, быть объясняем из изоморфности простых тел. Окиси, чаще всего почитаемые изоморфными друг другу, суть:

Все *щелочи* изоморфны друг другу. Кали ($\dot{K}a$), натр ($\dot{N}a$), окись лития ($\dot{L}i$) и окись аммония ($\dot{A}m = \overset{\cdot}{\overbrace{NH^4}}$) чаще всего заменяют друг друга в соединениях, не изменяя формы тел, например в нефелине, полевом шпате, квасцах, сернокислых и других солях.

Все *щелочные земли* также часто образуют изоморфные соединения; например: соли извести ($\dot{C}a$), стронция ($\dot{S}r$), бария ($\dot{B}a$) и магния ($\dot{M}g$) очень часто имеют сходственные кристаллические формы. Эти окислы очень часто заменяют друг друга в минералах, где $\dot{R}$ представляет изменчивый член. Впрочем, довольно часто щелочные земли заменя[280]ются щелочами, например: в лабрадоре, ринколите, скаполите и других; еще чаще окиси многих тяжелых металлов заменяют щелочные земли (например, $\dot{F}e$ заменяет $\dot{C}a$ и $\dot{M}g$ в шпатах, пироксенах, амфиболах и многих других).

Окиси тяжелых металлов по формуле $\dot{R}$ часто заменяют друг друга, например во многих из купоросов и других искусственных солях. Иногда они изоморфны щелочам и щелочным землям, например: $\dot{C}u$ изоморфна $\dot{C}a$ в урановой слюдке; $\dot{P}b$ изоморфна $\dot{B}a$, $\dot{S}r$, $\dot{C}a$ в сернокислых ($\dot{R}\,\dddot{S}$), углекислых, азотнокислых и других солях; $\dot{A}g$ изоморфна $\dot{N}a$ в сернокислых солях и других.

Окиси по формуле $\dddot{\bar{R}}$ весьма часто заменяют друг друга; например, $\dddot{\bar{F}}e$ заменяет $\dddot{\bar{A}}l$ в большей части минералов, содержащих член R, например в гранатах, квасцах, полевошпатовых и других. $\dddot{\bar{M}}n$, $\dddot{\bar{C}}r$, $\dddot{\bar{F}}e$ также часто заменяют друг друга.

Кислоты, выражаемые одинаковыми формулами, очень часто заменяют друг друга, например, $\dddot{S}$, $\dddot{S}e$, $\dddot{C}r$, также $\dddot{M}o$ и $\dddot{W}$, $\dddot{\bar{A}}s$ и $\dot{\bar{P}}$, $\dddot{\bar{P}}$ и As и другие. Углекислота, по мнению некоторых, замещает $\dddot{S}i$, но другие, по справедли-

вости, отрицают это, потому что не решено еще: имеет ли кремнекислота формулу Si или $\ddot{Si}$ или выражается иначе. Борную кислоту $\dddot{B}$ многие считают изоморфною кремнекислоте, а многие отвергают это и считают даже ее изоморфною окисям (Лоран, Дана, Науман). Вообще там, [281] где трудно решить (и не решено), какую формулу должно дать окислу, трудно определить и изоморфизм его с другими окислами. Очень вероятно, что в различных соединениях одному и тому же окислу должно придать различные формулы и потому различные круги изоморфности.

Сернистые и селенистые соединения, имеющие одинаковую формулу и электрохимические свойства, часто замещают друг друга. Например, в селенистомедном свинце PbSe заменяется CuSe; в блеклой руде SbS^3 заменяет AsS^3 и FeS заменяет ZnS и CuS; в красной серебряной руде SbS^3 заменяет AsS^3. Изоморфы, заменяющие друг друга, можно разделить вообще на два рода: первые образуют особые соединения, имеющие сходственный состав и одинаковую кристаллическую форму, например: $\dot{Na}$ и $\dot{Ag}$ в $\dot{Na}S$ и $\dot{Ag}\dot{S}$; $\dddot{Ti}$ и $\ddot{Sn}$ в рутиле и оловянном камне; $\dot{Pb}$ и $\dot{Sr}$ в $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ и $\dot{Sr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ и другие. Вторые смешиваются между собою, т. е. образуют изоморфные смеси, например: $\dot{Ca}$ и $\dot{Mg}$ в буром шпате; $\dot{Fe}$ и $\dot{Cu}$ в желто-медном купоросе и другие. Обыкновенно позволяют заключить об полном изоморфизме двух окислов только тогда, когда они образуют соединение того и другого рода, т. е. могут беспредельно заменять друг друга и образуют отдельные изоморфные соединения.

Таково общепринятое мнение об изоморфизме. Не останавливаясь более на этом предмете, перей[282]дем к одной из наиболее ясных и строго последовательных частей рассматриваемого нами предмета — к отношению, существующему между удельным объемом и изоморфизмом».

Эту часть предмета Менделеев выражает в табл. I и II, которые помещены на *стр. 621—627* в основном томе. (*Стр. 620*)

К стр. 285. Табл. I связывает изоморфизм не только с удельными объемами («У. Об.»). но и с атомными и молекулярными весами («пай») и удельными весами («У. В.»). Такая связь через удельные объемы с атомными (соответственно: молекулярными) и удельными весами обусловлена тем, что удельный объем (V) есть частное от деления пая (П) на удельный вес (Δ): $V=\frac{П}{\Delta}$. (*Стр. 621*)

К стр. 287. В оригинале всюду сурьма пишется через «ю». (*Стр. 622*)

К стр. 296. В связи с табл. II в § 30 (стр. 291) делаются выводы, что «два тела из целого ряда изоморфных соединений имеют тем ближайшую форму углов, чем ближе величина удельных объемов» и что «степень изо-

морфности или близость изоморфизма определяется близостию удельных объемов... и разностию в отношении углов или отношении осей». (*Стр. 625*)

К стр. 298. На основании анализа табл. II Менделеев приходит к выводу (в § 31), что «в смысле атомистической теории *изоморфизм* стал сходством форм, по причине *одинаковости атомного строения и одинаковости объема атомных атмосфер*».

Далее (в § 34) выводится зависимость кристаллической формы как от стехиометрической формулы, так и от удельного объема.

Все такого рода обобщения делали необходимым для Менделеева переход от разработки «первой стороны дела» (изоморфизма) к разработке «второй стороны» (удельных объемов). (*Стр. 627*)

К стр. 303. В связи с табл. III автор в § 40 замечает, что «есть целый ряд соединений, где два пая серы заменяют один пай мышьяка или сурьмы, без изменения формы, или входят в изоморфные смеси». Соответственно многие химики «говорят, что пай As и Sb состоит из двух атомов» (стр. 311—312). То же автор отмечает для Cu^2S и AgS; в § 43 он пишет, что «один пай Ba изоморфен двум паям Na», а «один пай калия изоморфен двум паям кальция» (стр. 317). Заметим, что на стр. 319 сделано примечание: «Паи, употребляемые *Жераром*, суть: $H=1$, $O=16$, $C=12$, $S=32$, $Cl=35{,}5$, $J=126$, $K=39$, $Na=23$ и т. д.». Все это приводило к необходимости ввести единство в систему атомных весов, что было достигнуто в 1860 г. (**доб. 3 j**); достижение же единства в атомных весах дало толчок к дальнейшим исследованиям, завершившимся открытием периодического закона. (*Стр. 629*)

К стр. 305. Следует указать, что, кроме отчетливо выраженного перехода к изучению «второй стороны дела» (т. е. удельных объемов), в данной диссертациии намечено еще одно направление дальнейших исследований Менделеева, а именно — в области изучения силы сцепления (см. **доб. 3k**). Указывая на то, что некоторые минералы имеют почти равный удельный объем, хотя многие их свойства и самый химический их состав весьма разнообразны, Менделеев высказывает в § 73 мысль, что исследование таких явлений прольет свет на соотношения между составом, свойствами, кристаллической формой и удельным объемом. Возможно даже, что при этом выяснится значение составных частей при образовании кристаллической формы. Тут же Менделеев оговаривается:

[389] «Впрочем, по всей вероятности, состав да объем не позволяет еще сделать точных окончательных выводов, потому что образование кристаллов зависит и от силы сцепления, а она видоизменяется с температурой. Определить силу сцепления могут многие разнообразные свойства тел. Степень

плавкости, твердости, упругость, лучепреломление, теплоемкость непременно в большей или меньшей мере зависят от силы сцепления. Но как мало тронуты еще эти предметы, как ничтожны наши сведения для соглашения этих определяющих!

Потому-то только после общестороннего изучения нашего предмета можно искать более общих законов, более счастливых выводов; одного химического состава недостаточно».

Из этих слов видно, что автор уже в 1854—1856 гг., во-первых, искал «более общих законов», во-вторых, считал, что их открытие требует «общестороннего изучения предмета», в-третьих, что одних данных химического анализа для этого недостаточно, в-четвертых, что надо привлечь к рассмотрению не только химические, но и физические свойства, в частности силу сцепления, и, в-пятых, что между всеми свойствами изучаемых веществ должна существовать взаимозависимость (определяющая сила). (*Стр. 635*)

К стр. 306. Один из заключительных разделов диссертации (§ 104) гласит:

[430] «Кроме всех этих более или менее поясненных и понятных для нас случаев, часто существует изоморфизм между телами, состав ко[431]торых, по нашим понятиям, не имеет *никакого между собою соотношения.* Это есть гомеоморфизм в теснейшем смысле этого слова, Мы не раз упоминали о примерах подобного рода; впрочем мы откидываем все те минералы правильной системы, ряд которых представляет блестящий и огромный пример того явления, которому мы удержим название гомеоморфизма, принимая его значение в смысле более тесном, чем прежде, потому что мы выделили явления полимерии. Интересно бы было проследить величину удельного объема для таких тел, интересно потому, что тогда можно было бы заключить об отношении между удельным объемом и кристаллическою формою. Нашему уму не свойственно думать о внешнем явлении без причины, мы всегда ищем ее и успокаиваемся, только найдя хоть шаткое основание, на котором можно было бы утвердиться. Конечно, мы еще не проникли в природу форм, когда сказали, что тела сходственного состава имеют довольно часто сходственную форму, но тем не менее это положение служит для нас основанием, и мы спокойными глазами глядим на явления, подходящие под наш закон, опирающиеся на нами построенное основание. Наблюдая единство форм вне этого начала, часто признают случай, старинный lugus naturae {игру природы}, поводом к этому явлению, а не замечают, что игру ведет здесь не природа, а наш ум, построивший себе карточный [432] домик, в который он хочет уместить всю природу; мы не видим, что, сочинив *закон* из трех, десяти явлений, мы вовсе не проникли сущности дела, что мы, может быть, очень недалеки от скользкой поверхности. Мне кажется, что форма вовсе не зависит от состава, что только объемы имеют влияние на них».

Здесь сущность законов природы противопоставлена произвольной игре нашего ума, который иногда попросту придумывает законы, т. е. выдает за закон то, что является односторонним, поверхностным, случайным выражением далеко еще не познанной закономерности. Такой взгляд на законы природы особенно ярко проявился во время непосредственных поисков и открытия периодического закона. Выделяя главную закономерную связь элементов — зависимость их свойств от атомного веса, Менделеев охватил теоретическим синтезом не один какой-либо ряд их свойств и даже не несколько свойств на выбор, а *совокупность всех* сведений о них, о всех их свойствах, важнейшими из которых были те (как отмечалось выше), которые поддавались измерению. Учет не отдельных свойств, а всей их совокупности в целом вытекал у Менделеева из тех общих принципов, которые он сформулировал в своей диссертации.

Изучая явления изоморфизма, Менделеев уже на раннем этапе своего научного творчества сумел обнаружить связь изоморфизма с удельными объемами, а через них и с атомными весами элементов («паями»). Более глубокое изучение этой связи привело его вскоре к специальному исследованию удельных объемов как «второй стороне дела» из числа тех, которые поддавались измерению и изучение которых в конечном счете привело к открытию периодического закона.

Особенно важно, что изучение изоморфизма позволило Менделееву проникнуть глубоко в те взаимоотношения элементов, которые связывали их в так называемые *естественные группы*. Например, изоморфизм сернокислых солей щелочноземельных металлов приводил к необходимости рассматривать эти металлы как входящие в одну группу. Точно так же изоморфизм галоидных солей щелочных металлов приводил к выводу о существовании, с одной стороны, группы щелочных металлов, с другой — группы галоидов. Аналогичным образом изоморфизм солей состава $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSeO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSeO_4 \cdot 7H_2O$ объединял, с одной стороны, Mg с Zn, а с другой — S с Se. Вместе с тем один изоморфизм (без учета максимальной валентности элемента) не давал полного решения вопроса, ибо изоморфными оказывались вещества, содержавшие элементы *разных* групп, при условии, что значение их валентности в данном соединении было одинаковым (напр., Al_2O_3, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 или $BaSO_4$ и $PbSO_4$). В силу этого при открытии периодического закона Менделеев некоторое время пытался включить в один ряд (группу) Al с Fe, а в первых вариантах системы элементов, основанной уже на открытом законе (**ст. 1 и 2**), Pb был включен в один ряд (группу) с Ca, Sr и Ba, а Hg — с Ag и Cu. Лишь позднее Менделеев изменил такое распределение элементов по группам в связи с учетом высшей валентности элементов по кислороду в их солеобразующих окислах (см. **ст. 4**). (*Стр. 635*)

К доб. 2j. К «Положениям» диссертации. Эти «Положения» представляют собою тезисное изложение диссертации «Удельные объемы», как ее опубликованной части, так и неопубликованной.

К разделу VII диссертации, содержащему общие выводы из всей работы, сделано примечание:

«Большая часть этих выводов изложена была в брошюрке: «Положения, избранные для защищения на степень магистра химии Д. Менделеевым. 9 сентября 1856 года. СПб., 1856». (Соч., т. XXV, стр. 220).

Из наиболее существенных выводов, не вошедших в опубликованные «Положения», следует отметить три:

1. В «Положениях» в качестве двух законов, дающих твердую опору для естественной классификации, указано, что сходственные тела или имеют близкие удельные объемы или же — постепенно увеличивающиеся с увеличением пая. В «Выводах» книги добавлен еще третий закон, гласящий, что «при одинаковости элементарного (в телах изомерных, метамерных и полимерных) или рационального (особенно в телах изоморфных и гомеоморфных) состава удельные объемы тем более близки» (если они подчиняются первому закону) «или тем согласнее изменяются с изменением пая» (если они подчиняются второму закону), «чем сходственнее их свойства» (т. XXV, стр. 224).

2. В «Выводах» имеется важный пункт, отсутствующий в «Положениях»:

«Сходственные неорганические соединения, например хлор, бром и иод, литий, натрий и калий и т. п., имеют удельные объемы или близкие или неравномерно изменяющиеся с изменением пая, так что ясно отличаются этим от гомологов» (т. XXV, стр. 225).

3. В «Выводах» гораздо подробнее, чем в «Положениях», освещается вопрос об атомности кремния и о формуле кремнезема; в частности, следует отметить следующие пять пунктов: [227]

«48) Не зная веса частицы (двуобъемной) многих неорганических окислов (например, окисей серебра, сурьмы, глиния и др.), мы для простоты и общности должны изображать состав их в эквивалентах воды H^2O (Ag^2O, sb^2O, al^2O и т. д.).

49) По той же самой причине состав кремнезема можно для простоты выражать: si^2O*.

50) Много вероятия в том, что частица окиси серебра есть agO (т. е. серебро есть двуосновный радикал), глинозема AlO^3 (т. е. глиний** радикал шестиосновный) и кремнезема SiO^2 (т. е. кремний есть радикал четырехосновный***), но это еще не совершенно достоверно, а потому пока нет ни

---

* Тогда вес пая кремния $si = 45{,}3$, кремнезема $si^2O = 190{,}6$.

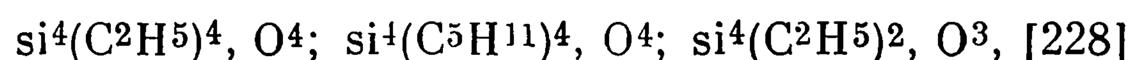
** Пай $al = 57{,}1$, а в последнем обозначении $Al = al^6 = 342{,}6$.

*** При этом $Si = si^4 = 181{,}2$.

нужды ни потребности употреблять последние формулы предпочтительно пред формулами вида R^2O.

51) Это тем более относится к кремнезему, что для него нет средних (обыкновеннейших и постояннейших) солей (или соединений с окислами), как для серной, уксусной, азотной и других кислот. . .

55) Судя по строению кремнеземистых эфиров, частицы которых суть:



$$si^4(C^2H^5)^4,\ O^4;\ si^4(C^5H^{11})^4,\ O^4;\ si^4(C^2H^5)^2,\ O^3,$$ [228]

можно полагать существование нескольких типов кремнеземистых соединений $(siM)^{2n}O^n$ или, может быть, $si^4M^{2n}O^{n+2}$, где пай $si = 45{,}3$ (или если $H = 1$, то $si = 7$) или если пай $Si = 181{,}2$ (когда $H = 1$, то $Si = 28$), то $siM^{2n}O^{n+2}$» (т. XXV, стр. 227—228).

Позднее, при написании «Основ химии», Менделеев включил в них ряд пунктов «Положений», а именно в гл. VI ч. 2 изд. 1 (стр. 200—202); в изд. 3 «Основ химии» эти пункты были перенесены в особую главу (гл. 27) о периодическом законе, которая начиная с изд. 5 превратилась в гл. 15.

По поводу *способа начертания химических формул:* в «Положениях» и в диссертации формулы пишутся согласно теории типов Жерара («типические»). Скобка разделяет и вместе с тем соединяет левую часть формулы с правой: слева от скобки пишутся радикалы и атомы, заменившие собою водороды в типической формуле (в данном случае — в формуле воды); справа от скобки — то, что составляет основу данного типа (в данном случае — кислород). Следовательно, формула этилового спирта изображается как формула воды (типа $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$), в котором один H заменен на радикал C^2H^5, т. е. как $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Дополнительные пояснения см. в комментариях к **доб. 2k.** (*Стр. 636*)

К стр. 12. В п. 29 и далее дробные показатели в формулах употреблены для удобства выражения химического состава соответствующих соединений. Например, по тогдашним представлениям, формулу гагнита можно было написать так: $Znal^3O^2$. (*Стр. 642*)

К табл. из дисс. «Удельные объемы». Как **в доб. 1j**, так и в **доб. 2j** включены лишь таблицы. Поэтому в качестве необходимых комментариев к ним как там, так и здесь приводятся отдельные фрагменты из текста самой работы об «Удельных объемах». Эти дополнительные материалы позволяют составить представление о всей работе и выяснить значение помещенных в основном томе таблиц. Общим же дополнением ко всем этим комментариям служит **доб. 2k.**

Магистерская диссертация была защищена Менделеевым осенью 1856 г. в С.-Петербургском университете. Ее ч. 1 была опубликована в Горном журнале за 1856 г., № 7, стр. 1—104 и № 8—9, стр. 169—388. О времени выхода в свет этого журнала можно судить по визе цензора (21 ноября 1856 г.).

Вторая (магистерская) диссертация (**доб. 2j**) явилась прямым продолжением первой (студенческой) (**доб. 1j**). Само ее название указывает, что особое внимание сосредоточено в ней на изучении «второй стороны дела» (сходства элементов), а именно *на отношениях между удельными объемами сходственных соединений.*

Если уже при изучении изоморфизма Менделеев начал приближаться к пониманию зависимости свойств вещества от его веса (пая и плотности), то еще больше к этому он подошел во второй диссертации. Само понятие удельного объема (V) рождалось из отношения пая (П) к удельному весу (Δ) : $V = \frac{П}{Δ}$. В связи с этим в начале диссертации (в § 8) сказано:

[14] «Итак, удельные объемы ведут к познанию расстояния частиц, насколько пай ведет к познанию о их весе, что обещает богатую будущность и важное значение этим двум величинам, потому что несомненно время, предсказанное еще Ньютоном и Бюффоном, когда многие химические процессы подчинены будут законам механики, когда вес и [15] расстояние частиц, вступающих в химическое действие, будут важнейшими данными».

Идея о закономерной взаимосвязи между «весом и расстоянием» частиц материи получила дальнейшее развитие в трудах Менделеева после открытия периодического закона и на основе этого открытия. В своем дневнике (в начале 1871 г.) Менделеев записал эту мысль так: «Чтобы все обнять, надо метод сравнительный, а что выбрать руководящей нитью {?} — одно {: } вес и расстояние» (Научный архив, т. I, стр. 614).

Следуя этой идее, Менделеев летом 1869 г. изучил периодическую зависимость атомных объемов («расстояний») от атомных весов («весов») и тем самым сделал дальнейший шаг к разработке открытого им незадолго перед тем периодического закона. Существенную помощь в этом отношении ему оказали его предшествующие исследования удельных объемов, составившие содержание его магистерской диссертации 1856 г.

Важным моментом в этой диссертации была более общая идея, согласно которой химическое действие объясняется силами, в сущности подобными механическим силам, проявляющимся в весе. В § 10 Менделеев писал:

[20] «Предполагать, что разнородные атомы удерживаются электрическим притяжением, а не простым механическим притяжением, какое принимаем мы для всех тел, — едва ли есть какое-либо основание».

И далее в § 11:

[29] «Во всяком случае причину химического сродства мы должны искать в простом преобладании притяжения разнородных атомов или частиц».

Стремление найти причину и сущность химизма не в электрических, а в механических силах определило собой очень много важных моментов во всей дальнейшей научной деятельности Менделеева: во-первых, с этим связано его резко отрицательное отношение к электрохимической («дуалистической») теории Берцелиуса и горячая его поддержка так называемой унитарной теории Жерара; это сказалось, в частности, и в том, что Менделеев уже в 1856 г. отказался от системы атомных весов Берцелиуса, и принял атомные веса Жерара; во-вторых, в том, что начиная с того же 1856 г. Менделеев все настойчивее стал искать зависимость химических и физических свойств веществ от их механических свойств (от механики их частиц), причем до конца 50-х годов за такое коренное механическое свойство он склонен был считать *силу сцепления* частиц (отсюда его интерес к капиллярным явлениям, см. **доб. 3k**), а с начала 60-х годов он стал склоняться к мысли, что таким коренным механическим свойством является частичный (молекулярный) вес или *пай* химически сложных веществ, а затем — *атомный вес* химических элементов. Так развивалась творческая мысль Менделеева в сторону признания массы или веса атомов за определяющее свойство элементов, что вело непосредственно к открытию периодического закона.

В своей диссертации Менделеев возвращается вновь к вопросу о взаимосвязи между изоморфизмом и удельным объемом. Но вместе с тем он ставит и более широкий вопрос о том, что силы химического действия («химическое сродство») зависят от объема частиц, от расстояния между ними. При этом Менделеев вновь отвергает попытку сами химические силы свести к электрическим. Для характеристики его взглядов на данный предмет, которые также послужили одним из источников, приведших впоследствии к открытию периодического закона, может служить начало § 54 его диссертации, которое приведено в самом конце этих комментариев (к **доб. 2j**).

Опубликованная в 1856 г. часть диссертации состоит из четырех разделов: в первом из них излагаются общие понятия и система атомных весов Жерара; во втором — рассматривается, в частности, изменчивость величины удельного веса вещества в зависимости от внешних условий; в третьем — излагается молекулярная теория Авогадро — Жерара; в четвертом дается обстоятельная и глубоко обоснованная научная критика механистической концепции аддитивности удельных объемов. Далее следуют три таблицы, из которых в основном томе приведена полностью только табл. I и из табл. III дана лишь первая (меньшая) ее часть, касающаяся простых веществ; табл. II «Удельные объемы газообразных тел» опущена вовсе. Некоторые сведения об этой диссертации и истории ее написания имеются

в книге М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. I, 1938. (*Стр. 646*)

К стр. 289. Приведенной ниже табл. I в диссертации непосредственно предшествует заключительный § 61, который, в виду его важности, приводится полностью в качестве комментария к табл. I и III:

[218] «Мы исчислили, таким образом, все почти известные нам значительные исследования об удельных объемах твердых и жидких тел и о связи их с изоморфизмом. Упомянем об остальных, известных нам. [219] Шрöдер*, Копп** и Жерар***, исследуя одновременно удельные объемы и точку кипения многих органических соединений, согласовали их между собою, полагая, что равная разность в составе определяет равную разность в температурах кипения. Шрöдер в последних своих трудах опроверг это. Вообще же весь ход исследования, достоинства и недостатки теории согласования точки кипения с составом одинаковы с теми, какие мы видели для объемов жидких органических соединений****.

[220] Кенгott***** нашел, что для изоморфных и гомеоморфных тел твердость увеличивается вместе с уменьшением объема. Это утвердил он многими примерами (например, шпаты, fe^2O и al^2O, NaCl и AmCl и т. д.) и теоретическими соображениями.

---

* Schröder. Die Siedhitze d. ch. Verbindungen, als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer Komponenten etc. Mannheim, 1844. То же, Pogg. Ann. LXII—184, 337; Ann. d. Chim. et Phys. (3) XIII—145. Sillim. Amer. Journ. I—115.

Schröder. Über die Siedhitze d. chem. Verbindungen, 1845. Pogg. Ann. LXIV—96.

Schröder. Über den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze, 1845. Pogg. Ann. LXIV—361; 1846, LXVII—45; 1850, LXXIX—34; критика их:

Löwig. Pogg. Ann. LXVI—250. Kopp. Pogg. Ann. LXXXI—374; Lieb. Ann. LXXVII—180.

** Kopp. Über Siedpunktsregelmässigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen etc. 1844, Pogg. Ann. LXIII—283, LXV—89.

Kopp. Über die Siedpunkte einiger isomerer Verbindungen und über Siedpunktsregelmässigkeiten überhaupt. Lieb. u. Wöhl. Ann. LV—166. Также 1850, Pogg. Ann. LXXXI—374, Lieb. Ann. LXXVI—180.

*** Gerhardt. Sur le point d'ébullition des hydrogènes carbonés. Ann. d. Chim. et Phys. (3) XIV—107.

**** Marignac. Arch. d. scien. phys. et natur. I—145 прекрасно изложил общие начала обеих теорий.

***** Kenngott. Jahrbuch. d. geolog. Reichsanst., 1852, 4, 104. Berl. Fortschritte d. Phys., 1852.

Вуд* из формулы Персона** вывел уравнения: $(160+t)\ V=\frac{L}{L-1}$ и $\delta=(L-1)\ V$, где t есть температура плавления, V — удельный объем, L — скрытая теплота, отделяющаяся при плавлении, и δ — разность теплоемкости в твердом и жидком состояниях.

Вертгейм*** и Купфер****, исследуя упругость металлов, нашли, что каждое обстоятельство, изменяющее плотность одного и того же тела, изменяет и упругость его, а Вертгейм старался сверх того, [221] найти связь между расстоянием атомов или частиц (§ 8) и упругостию (E), для чего дает уравнение $\left(\frac{\Pi}{\Delta}\right)^{7/3}\times E=M$, где M есть величина постоянная для всех им исследованных металлов.

Фелич***** в своей теории диамагнитных явлений, равно как и Деларив******, говорят, что различие их от магнитных зависит от величины расстояния атомов между собою. Это подтверждается отчасти нашими сведениями об объемах, потому что Fe, Co и Ni (магнитные) имеют меньший удельный объем, а следовательно и расстояние частиц, чем Pt, Zn, Cr (слабодиамагнитные) и Hg, S, Zn, Pb, Ag, Au, Bi, As и Sb (диамагнитные).

Дюма******* показал, что растворимость зависит от величины сжатия элементов при их соединении. Это он нашел над сернокислыми солями Mg, Ca, Ba и Sr. Зависимость растворимости от удельных объемов аналогических тел видна уже из того, что Горсфорд********, с одной стороны, показал за[222]-

---

* T. Woods. On the heat of chemical combinations. Phylos. Mag. (4) III — 43, 299. Здесь он отчасти касается исследования изменений объемов, по крайней мере с теоретической стороны. Также Phylos. Mag. (4) IV—370.

** Person (Compt. Rend. Acad. XXIII—337. Pogg. Ann. LXX—302) дал формулу $L=\delta\ (160+t)$, где буквы имеют то же значение, что и в формуле Вуда. Также Person. C. R. XXVII—258.

*** Wertheim Ergänzungsb. z. Pogg. Ann. II—59. Ann. d. Chim. et Phys. (3) XII—358 и 581.

**** Kupffer. Bullet. phys.-mathem. S.-Pétersb. XII — № 9 и 11.

***** Felitzsch. Pogg. Ann. LXXXII — 90, LXXXVII — 206, 427. Karsten. Lehrgang d. mechanischen Naturlehre. III—295.

****** De la Rive. Archives d. Scien. phys. et natur. XXV—105.

******* Dumas. The Athenaeum 1851, № 1237, 750. Sillim. Journ. (2) XII—275, L'Institut 1851 — 303. Lieb. Jahresbericht 1851—291.

******** Horsford. Sillim. Americ. Journ. (2) IV — 176.

висимость ее от величины пая, а Кремерс*, с другой стороны, — от удельного веса.

О последнем произведении Дюма**, где он рассматривает удельные объемы аналогических тел, мы будем говорить в следующей главе. Заметим теперь, что это краткое замечание показывает гениальную наблюдательность ветерана химии.

Замечание г. Бекетова о удельных объемах сочетанных соединений*** мы рассмотрим также в одной из следующих глав.

Если мы упомянем еще о исследованиях Коппа****, Наумана***** и Гриффина****** об удельных объемах сплавов и растворов, а также и об[223]щие статьи Коппа*******, Отто******** и Мариньяка********* и замечания, рассеянные в годовых отчетах Берцелиуса,********** Либиха и

---

* Kremers. Pogg. Ann. LXXXV — 37. 246.

** Dumas. Compt. Rend. 1854, XXXIX — 1037 и 1069. Arch. d. Scien. phys. et natur. Genève. XXVIII — 68.

*** Бекетов. О некоторых новых случаях химического сочетания. Диссертация — С.-Петербург, 1853 г.

**** Kopp. (Phys.-chemische Beiträge I часть, других, кажется, и не было) Über die Modification der mittlern Eigenschaft oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihren Bestandteile. 1841. Frankf. a. Main (224 стр.). Извлечение: Lieb. Ann. XXXIX — 362.

***** E. Naumann. Journ. f. prakt, Ch. XLIII — 1, XLVI — 384.

****** John Griffin. Memoirs and Proceed. of the chemical Society of London III—155.

******* Kopp. Lieb. u. Wöhl. Ann. 1841, XL — 173. Эта статья без подписи в особых годовых отчетах, но можно думать, что она принадлежит Коппу.

Kopp. Recherches sur les volumes specif. Ann. de Chim. et Phys. (3) IV—462.

Kopp. Übersicht d. Resultate einiger Arbeiten, welche Regelmässigkeit in spec. Gewich. und d. Siedpunkt. chem. Verbindungen behandeln. 1845. Journ f. prakt. Ch. XXXIV — 1.

Kopp. I Bd. Supplem. zu Handwörterbuch d. Chemie. Lieb., Pogg. u Wöhl. Artik. Atomvolum.

******** Graham-Otto's. Lehrbuch d. Chemie. Braunschw., 1844, I, 544.

********* Marignac. Arch. d. scien. phys. et natur., Genève 1—5, 137.

********** Berzelius. Jahresbericht. XX—13, 25, XXI—13, XXII—5, 15, XXIII—1, XXV—24, XXVI—44, XXVII—24, XXVIII—2.

Коппа* и Берлинского физического общества**, то будем иметь довольно полный обзор литературы исследований об удельных объемах твердых и жидких тел. Изложение истории этого предмета, надеюсь, показало всю его важность, будущее значение и недостаточность разработ[224]ки, хотя Дюма, неутомимой деятельности Коппа и некоторым другим он обязан довольно уже многим.

По нашему мнению, весьма богатая будущность ожидает этот отдел физико-химических сведений. В последующих главах мы постараемся показать те части химии, где имеет весьма важное значение исследование удельных объемов твердых и жидких тел. Для этого расположим предмет следующим образом: сперва проследим то отношение, какое существует между удельными объемами тел, сходственных по составу, форме и свойствам; постараемся извлечь из этого рассмотрения то, что может служить на пользу естественной классификации минеральных и органических тел; потом рассмотрим величину изменения объемов при образовании замещений и соединений различного рода; далее постараемся на основании изучения состава, свойств и объемов кремнеземистых соединений, определить их строение, столь сомнительное до сих пор; наконец, сделаем несколько общих замечаний по поводу разбираемого нами предмета.

В выборе предмета и способов изучения и при выводах мы руководствовались не одними только фактами, изложенными в прилагаемых таблицах, но также сравнением и теоретическими соображениями, главною основою которых служила теория Жерара; простейшие и для теории полезнейшие вопросы более других интересовали нас».

Итак, здесь совершенно ясно указывается, что изучение отношений между удельными объемами сходных между собою веществ (сходных по составу, форме и свойствам) ведет к выработке *естественной классификации* веществ, т. е. к тому, что в части неорганической химии воплотилось позднее в естественную (периодическую) систему элементов.

По поводу указания на следующую главу, сделанного в конце § 61, см. **доб. 2k**. (*Стр. 646*).

⊙ В табл. I приведены атомные веса для 49 элементов (из числа 59, известных в то время). Система атомных весов строится на признании, что H=6,25 при O = 100, чему соответствует O = 16 при H = 1. При этом только для 19 элементов принятые в таблице паи оказались равными (с поправкой на точность измерения) истинному атомному весу (N, B, Br, Bi, H, Au, J,

---

* Liebig. u. Kopp. Jahresber. Весьма многие извлечения из работ, впрочем без критики и часто очень кратки.

** Dove. Repertorium d. Phys. I—136, VII—181. Die Forschritte d. Phys. (Berlin. Berichte) 1845—3, 1846—3, 1847—4, 1850/51—10.

K, O, Li, As, Na, Se, Ag, S, C, P, F, Cl), т. е. для всех неметаллов (кроме Si), для щелочных металлов, серебра, золота и висмута. У 27 элементов (главным образом металлов) паи в таблице оказались уменьшенными примерно вдвое по сравнению с истинными атомными весами (Ba, W, Al, Fe, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Mo, Cu, Ni, Sn, Os, Pl, Pt, Rh, Hg, Pb, Sr, Sb, Te, Ti, Cr, Zn).

У трех элементов паи составили либо $^1/_4$ (U), либо $^2/_3$ (Be), либо немного меньше $^1/_2$ (Zr) их истинных атомных весов.

Атомные же веса остальных десяти элементов (Yt, Ce, La, Di, Er, Nb, Ta, Th, Ru, V) были слабо еще исследованы и в табл. I не приведены вовсе.

Вторая диссертация Менделеева (**доб. 2j**) отличается от первой (**доб. 1j**) как в отношении принятой автором системы атомных весов, так и в отношении написания химических формул. Это изменение произошло в течение примерно одного года — с середины 1855 г. до середины 1856 г. (*Стр. 646*)

⊙⊙ § 25 диссертации, на который сделана ссылка в прим.*, гласит:

[81] «Недостаток в точности наблюдений мы старались до некоторой степени вознаградить количеством собранных показаний для того, чтобы иметь возможность поверять себя множеством фактов. Вот правила, которыми мы руководствовались при выборе принятого нами удельного веса из целого ряда показаний.

1) Если имелось одно только показание удельного веса, мы брали его без изменения.

2) Если есть несколько разноречащих показаний и притом способ определения всех их для нас представляет одинаковую вероятность, то мы брали среднее арифметическое из всех этих показаний. Много возражений могут представить на это, но нас убедили в принятии этого способа, с одной стороны, невозможность дать предпочтение одному данному перед другим, а с другой стороны, — опыт, показавший, что среднее число почти всегда очень близко к точному наблюдению, если оно известно. Так, например, удельный вес льда при 0° по новым наблюдениям Плейфра и Юле {Джоуля} = 0,9184, а по наблюдениям Бруннера = 0,9180, среднее же из 12 известных мне [82] наблюдений есть 0,918. Удельный вес кислорода по точным опытам Реньо = 1,10564, а среднее из 12 известных мне наблюдений есть 1,1043 — число, гораздо более близкое к действительному, чем числа, найденные Берцелиусом и Дюлоном {Дюлонгом}, Био и Араго. Среднее из 6 наблюдений удельного веса хлора есть 2,475, а опыты Гей-Люссака, едва ли впрочем вполне точные, дали 2,423. Среднее из 20 наблюдений удельного веса глинозема есть 3,95, а Г. Розе для рубина дает точное число 3,99.

3) Когда среди нескольких показаний опыта есть по крайней мере два показания, довольно близкие между собою, из которых способ наблюдения, хотя одного, известен мне, то принято во внимание среднее из этих двух согласных показаний, но и то только тогда, если другие показания с ними

несогласны и друг другу противоречат. Те показания, которые не взяты в расчет, обозначены звездочкою*, стоящею впереди их. Например, для сулемы $HgCl^2$: 5,40 Karsten, 5,420 Boullay, 5,14 Gmelin,* 6,223 Playfair and Joule — мы берем среднее 5,32. Потому для кремнекислоты мы взяли числа Шафгоча и Шерера.

4) Из целого ряда наблюдений мы брали только одно лишь тогда, когда взятое число незначительно, но отличается от других, более точных наблюдений, и когда точность способа наблюдения взятого нами числа нам хорошо известна, когда и о чистоте про[83]дукта мы не могли иметь ни малейшего сомнения. Так приняли мы одни последние наблюдения Реньо над удельным весом кислорода, водорода, углекислоты и азота. Для удельного веса хрома мы взяли показания Бунзена (7,01), потому что он первый получил чистый хром. Числа, не принятые во внимание, и здесь обозначались звездочкою.

5) Уже выше сказали мы, что влияние температуры не могли взять в соображение по недостатку точных опытов. Потому удельный вес паров и газов приняли мы (как и всегда принимают, хотя это и не вполне точно) по отношению к воздуху, несмотря на различие температур, при которых произведены наблюдения, только не брали тех случаев, когда нам было известно, что наблюдение произведено в пределах температур неправильностей (§ 23). Из наблюдений над удельным весом твердых и жидких тел мы брали во внимание все, разность температур наблюдения которых была не более 30° С. Но, прибавим еще раз, в тех случаях, когда нам известны {были} точные наблюдения над изменением удельного веса или объема, мы приводили эти наблюдения и не смешивали удельного веса тела при 0° с удельным весом при 20°, что мы делали только при недостатке точных наблюдений. Когда нам известны были наблюдения над удельным весом при различных состояниях тела, мы приводили эти наблюдения, равно как и температуры плавления и ки[84]пения и коэффициент кубического расширения, как данные, могущие служить при исследовании изменений объема». (*Стр. 646*)

К стр. 310. Из табл. III взяты данные лишь для простых веществ (первые 44 вещества по порядку). Это означает, что из 49 элементов, приведенных в табл. I, пять элементов не приведены в табл. III (Zr, F, N, O, H), поскольку не были получены: Zr — в чистом виде, F — в свободном виде, а N, O и H — в жидком или твердом виде, так что отсутствовали данные об их удельных весах.

В отношении данных об удельных объемах, приведенных в табл. III, можно сказать все, что сказано выше по поводу значений паев элементов в примечании к табл. I.

Всего в табл. III содержатся данные для 597 веществ. Кроме упомянутых 44 простых веществ (№№ 1—44), в табл. III содержатся (в порядке последовательности номеров): 41 сплав (№№ 45—85); 66 органических соединений (№№ 86—151); 59 галоидных соединений — галоидоангидридов кислот и солей (№№ 152—210); вода и перекись водорода (№№ 211—212); 16 органических соединений (№№ 213—228); CO_2 и CS_2 (№№ 229—230); 92 окислов, гидратов окислов и сернистых соединений (№№ 231—322); 68 органических соединений (№№ 323—390); 169 неорганических соединений и минеральных веществ (№№ 391—559); восемь органических соединений (№№ 560—567); аммиак (№ 568); 17 органических соединений (№№ 569—585); десять фосфористых соединений (№№ 586—595); станн-этил (№ 596) и $PCl^5 + SO^2$ (№ 597). (*Стр. 650*)

В § 3 диссертации говорится о *пае*:

[4] «*Пай* (nombre proportionnel) тела есть то весовое отношение, в каком это тело соединяется с другими телами. Пай простого тела есть постоянное отношение, в каком это тело соединяется со 100 частями кислорода. Для простых тел, образующих с кислородом несколько соединений, выбирают одно, и количество тела в этом соединении называют паем этого тела. Выбор такого соединения определяется отчасти сходством его (по свойствам) с известными уже нам соединениями других тел, отчасти удобством употребления и простотою образуемых формул, отчасти же произволом. Пай каждого простого тела в химических формулах обозначается одною большою буквою или двумя — большою и малою. В первой таблице мы привели паи, употребляемые Жераром, который делит берцелиусовы паи H, N, P и металлов пополам, оставляя прежние паи O, C, S и Se. Мы везде употребляем эти паи. Пай сложного тела приравнивают сумме паев простых тел, входящих в него. Величина веса пая сложного тела изменяется, смотря по взгляду принятой теории: так, пай азотнокислого кали, по теории Берцелиуса, есть K^2O, N^2O^5, т. е. 1262, а по теории Жерара $\left.\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}O$, т. е. 631».

В § 4 диссертации говорится об *эквиваленте*, который, по словам Менделеева, составляет $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{3}$ от пая (атомного веса) элемента, а иногда — удвоенный пай, т. е. два пая входят в один эквивалент.

[4] «*Эквивалент* (équivalent) есть количество материи, необходимое для выполнения известной роли. [5] Роль углерода в органических соединениях, по нашим понятиям, не может занимать ни одно простое тело и ни один радикал сложный, потому эквивалента углероду мы не можем знать. Паи иода, хлора, брома и синерода суть эквиваленты, потому что могут заменять друг друга во многих соединениях и занимают в них одну и ту же

роль. Роль, занимаемую телом в соединении, мы очень часто можем узнать через двойное разложение, когда сходственные тела переменяют место. Паи водорода, калия, натрия, магния, свинца, меди суть эквиваленты в солях и кислотах, потому что через двойное соляное разложение калий заступает место водорода, магния и т. д. Железо имеет два эквивалента водороду, потому что заменяет его в двух пропорциях. В закиси пай железа замещает пай водорода... Здесь эквивалент железа водороду весит 175. В окиси железа эквивалент железа водороду есть $^2/_3$ Fe = fe..., т. е. вес эквивалента железа равен 117. Таким образом, эквивалент простого [6] тела есть величина изменчивая, во-первых, потому, какую роль играет тело, а во-вторых, потому, в какой степени соединения находится оно. Эквиваленты марганца водороду суть Mn и mn = $^2/_3$ Mn, а эквивалент хлору 2Mn, в хлорнокислых солях... и в марганцовокислых солях... Когда мы говорим об эквиваленте, должны прибавлять — такому-то телу и в такой-то степени соединения, если их несколько. Если эквивалент не равен паю, как в солях окиси железа, то Жерар часто обозначает его малою буквою или двумя малыми: fe = $^2/_3$ Fe, mn = $^2/_3$ Mn в солях окиси, cu = 2 Cu в солях закиси, $^1/_2$ Sn = sn в солях окиси, hg = Hg^2 в солях закиси и т. д. Мы удержим это обозначение, очень удобное для простоты и симметрии формул. Вводя в науку измененное понятие об эквиваленте (ибо пай и эквивалент прежде означали одно и то же), Жерар и Лоран значительно упростили все сведения о строении солей». (*Стр. 651*)

К стр. 311. Последовательность расположения всех веществ (и простых и сложных) в табл. III определена на основе теории типов Жерара (см. прим. 2, сделанное автором к табл. III). Сначала идут простые вещества, составленные по типу водорода (H, H); затем сложные, составленные по типу хлористого водорода (H, Cl) или водородистых радикалов (H, R); под эти типы, которые автор соединяет вместе, подводятся первые 210 веществ (№№ 1—210). Далее идут сложные вещества, составленные по типу воды (HH, O), с которыми объединены типы окисленных радикалов, например спиртов или гидратов окислов (RH, O), эфиров или окислов (RR, O) и кратных им типов ($R^nR^n.O^n$), а также сероводорода (HH, S) и двусернистого водорода (HH, S^2); сюда относятся 357 веществ (№№ 211—567). Затем идут сложные вещества, составленные по типу аммиака (N, HHH) или кратных ему типов ($N^mH^mH^mH^m$); сюда попали следующие 14 веществ (№№ 568—581), после чего следуют 16 веществ неизвестного типа.

В отличие от табл. I, где все простые вещества расположены по алфавиту, в табл. III они располагаются, во-первых, по естественным группам, а во-вторых — в общем порядке: от наиболее сильных металлов (щелочных металлов, начиная с калия) до наиболее сильных неметаллов (галоидов,

кончая бромом). Порядок получается следующий: *щелочные металлы* (№№ 1—3); *щелочноземельные металлы* (№№ 4—7); Be и Al (№№ 8—9); семейство железа с примыкающими к нему металлами — Cu, Cr и Mn (№№ 10—15); *Zn* и *Cd* (№№ 16—17); Pb (№ 18); Hg (№ 19); **Ag** и **Au** (№№ 20—21); платиновые металлы (№№ 22—26); U (№ 27); *Ti* и *Sn* (№№ 28—29); **Mo** и **W** (№№ 30 и 31); группа фосфора (№№ 33—35); группа серы (№№ 36—38); B, Si и C (№ 39—41); галоиды (№№ 41—44).

Для групп, отмеченных курсивом, характерно возрастание удельного (атомного) объема вместе с возрастанием пая атомного веса у сходных элементов; для групп, отмеченных разрядкой, характерно почти равное значение удельного (атомного) объема у сходных элементов при близости их паев (атомных весов); для групп, отмеченных полужирным шрифтом, характерна близость удельных (атомных) объемов при большом различии в паях (атомных весах) и одновременно — в удельных весах (в том же отношении). Для остальных элементов ясной правильности в значениях удельных объемов, по ряду причин, в табл. III не обнаруживается (ср. **доб. 2j**, пп. 19 и 20, *стр. 638—639* в основном томе).

Последовательное расположение в табл. III данных о химически сложных веществах дается также с учетом необходимости сопоставлять удельные объемы сходных соединений, образованных элементами одной и той же естественной группы, либо сходными металлами, либо сходными кислотообразующими элементами. Например, сопоставляются подряд удельные объемы P, Cl^3; P, Br^3; As, Cl^3 (№№ 152, 153 и 156); затем Sn^2, Cl^4; Ti^4, Cl^4; Si^2, Cl^4; Si^2, Br^4 (№№ 157—160); затем H, Cl; NH^4, Cl; K, Cl; Na, Cl; (№№ 163—166), K, Br (№ 191), K, J; Na, J (№№ 197—198); то же — для соответственных галоидных солей Mg, Ca, Sr и Ba (№№ 167—170, 177, 199), к которым присоединены соли Pb (№№ 176, 193 и 200) и гидраты хлористых солей Mg, Ca, Sr и Ba (№№ 182—185). Галоидные соли Cu, Ag и Hg также даются компактно в соответствующих местах табл. III (№№ 172—175, 194—196, 201—203). Далее сопоставляются CO, O и CS, S — углекислота и сероуглерод (№№ 229—230); хромовый, молибденовый и вольфрамовый ангидриды Cr^2O^2, O; Mo^2O^2, O; W^2O^2, O (№№ 239, 240 и 242); окислы кремния, олова и титана (№№ 243—248); глинозем и окись бериллия (№№ 275—276); щелочные земли (№№ 278—281); Na^2O и Ka^2O (№№ 282—283); затем соответствующие гидраты (№№ 293—294, 296—298, 299—300). Затем идут углекислые соли Mg, Zn, Ba, Sr, Pb (№№ 391—392, 390—402); кислые и нейтральные соли K и Na (№№ 405—408); затем сернокислые сили и т. д. При этом сходные соединения, образованные различными элементами, входящими в одну естественную группу, сопоставляются вместе, например: молибденово-, вольфрамово- и хромовокислый свинец Pb^2 (Mo^2O^2), O^2; Pb^2(W^2O^2), O^2; Pb^2 (Cr^2O^2), O^2 (№№ 478—480); азотнокислые соли Na и K

(№№ 487—488), соли Ba, Sr, Pb и Ca (№№ 489—491, 494). Точно так же сопоставлены фосфорно- и мышьяковокислый натр (Na^2H) (PO), $O^3 + 12\,H^2O$; $Na^3O^4As + 12H^2O$ (№№ 507—508) и их соединения с NaF (№№ 514—515). Далее сопоставлены сернистые Cd и Zn (№№ 532—533), Cu, Hg и Ag (№№ 534—535, 538—540), Sb и Bi (№№ 547—548), Fe, Co и Ni (№№ 552—556) и т. д. (ср. **доб. 2 j**, пп. 19 и 20).

Все такого рода сопоставления приводят к выводу, что во-первых, существуют естественные группы элементов, у членов которых свойства (в частности, удельные объемы) находятся в определенном соотношении между собой, закономерно изменяясь или сохраняясь при переходе от одного члена к другому; во-вторых, что, наряду с действительными членами данной группы, в нее могут быть отнесены и некоторые другие элементы, соединения которых называются сходными по своим свойствам с соединениями других членов данной группы. Таким образом, устанавливаются более или менее прочные связи между соединениями таких элементов, как а) щелочноземельные металлы, с одной стороны, и Pb — с другой; б) Cu и Ag, с одной стороны, и Hg — с другой, которые сохранялись на первом этапе открытия периодического закона (**ст. 1** и **2**), а также в) Be и Al, искусственная связь между которыми мешала правильному определению атомного веса Be и места для обоих металлов в системе; только после отнесения Be и Al к разным группам и разъединения их с Fe был правильно решен вопрос о их месте в системе (см. Научный архив, т. I, стр. 17, фотокопия 1 и примечания к ней).

Таким образом, табл. III, равно как и другие материалы обеих первых диссертаций Менделеева, свидетельствуют одновременно и о том, как шла подготовительная работа к будущему открытию периодического закона (в смысле все более глубокого раскрытия связей между элементами внутри их групп), и о том, как назревали трудности, встававшие на пути к этому открытию и его дальнейшей разработке (в смысле установления искусственных связей, мешавших обнаружению истинных соотношений между элементами и затемнявших их). (*Стр. 651*)

К стр. 395. В § 54, о котором говорилось выше, рассматривается отношение Менделеева к электрохимическим воззрениям:

[178] «Главный характер работ Авогадро со [179] состоит в том, что он согласует и изъясняет неравенства удельных объемов твердых и жидких тел не одним влиянием температуры и строения, но и степенью сродства его с другими телами, т. е. (по Авогадро) их электрохимическим характером. Авогадро говорит: *чем больше удельный объем* (§ 8 и 26) *или расстояние атомов*, *тем электроположительнее тело*, т. е. *тем больше сродство* его к кислороду.

Если мы, следуя Жерару и Лорану, и признаем электрохимическую теорию излишнею для успехов химии, то отнюдь не думаем этим отрицать некоторого согласования гальвано-возбудительного порядка тел с порядком их по сродству, подобно тому как невозможно отрицать некоторого соотношения между показателем преломления и плотностию, между числом паев и кристаллическою формою и т. п. Этим мы не хотим сказать, чтоб порядок электровозбудительный и сродства были постоянны и одинаковы; тем более, что и порядок сродства и порядок электровозбудительности изменяются многими обстоятельствами. Так, например, Ватстон* показал, что место, занимаемое глинием в ряду металлов по возбудительности их, изменяется смотря по тому, какого рода кислота была употреблена. Если взять серную кислоту, то

[180] + Zn, Cd, Sn, Fe, Al, Cu, Pt —

Если взять азотную кислоту, {то}

+ Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Al —

Если соляную, то

+ Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Fe, Cu, Pt —

Если едкое кали, {то}

+ Zn, Al, Cd, Sn, Pb, Fe, Cu, Pt —

Известно также, что порядок сродства изменяется весьма многими причинами. Сверх того, мы вовсе не знаем места, занимаемого многими простыми телами в отношении к электровозбудительности (например, O, H, Cl, S, Si), и не знаем степени сродства некоторых тел друг к другу (например, Fe и Cu, Cu и Pt, H к Fe, Si к Au), а потому не имеем возможности дать общий порядок тел ни по электровозбудительности, ни по сродству. А пополнять недостатки в одном порядке другим, как делал Берцелиус, мы не имеем права, потому что не всегда точно согласуются оба порядка. Так, например, порядок тел по сродству к кислороду, по исследованиям Томсона (примечание в § 11) и других, есть

Ag, Cu, Pb, Fe, Zn,

а порядок электровозбудительный

Ag, Cu, Fe, Pb, Zn.

Следствием всего этого мы полагаем необходимость отдельного сравнения тел по сродству и по возбуждению электричества, чего не делал Авогадро, полагавший, что порядок тел по сродству и электро [181] возбудительности согласуется с порядком тел по величине их *удельных объемов частиц*. Частицею Авогадро назвал часть тела, кратную паю, почему объем частицы, по Авогадро, находится в простом отношении к объему пая.

---

* Wheatstone. Arch. d. scien. phys. et natur., 1855, Aout. p. 350.

Порядок тел по Берцелиусу V		Объем частицы по Авогадро-V, деленному на	Объем частицы по Авогадро	Порядок тел по этому объему
Сера	581	12 *	48	5 **
Хлор	334	8	41	3
Бром	310	8	39	1
Иод	321,3	8	40	2
Фосфор	429	8	54	6
Углерод	21,16	1/2	42	4
Золото	127,1	2	63,5	9
Иридий	56,7	1	56,7	7
Платина	58,4	1	58,4	8
Ртуть	85,2 ***	1	85,2	12
Серебро	128	2	64	10
Медь	44,7	1/2	89,4	13
Олово	100	1	100	15
Свинец	114	1	114	17
Никкель	42,4	1/2	84,8	11
Железо	44,8	1/2	89,6	14
Цинк	55	1/2	110	16
Натрий	304	2	151	18
Калий	561	4	140	19

[182] Сравним теперь, для поверки идеи Авогадро, объемы его частиц с истинным порядком тел по сродству и возбудительности (как дали опыты). Обыкновеннейшие металлы во всех учебниках располагаются так:

+ Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, C, —

а объем частицы есть:

118****, 114, 100, 90, 89, 64, 63,5, 68, 42.

---

* Мы взяли объем частицы серы, судя по парам. OH = 6× на объем пая, а потому авогадрова частица = 1/2 пая. Точно так же и для фосфора.

** Мы здесь обозначили истинный порядок, какой должен быть по величине объема частицы, а не тот, какой принимал Авогадро, руководившийся очень часто неверными данными в показаниях удельного веса.

*** Удельный объем твердой ртути.

**** Удельный объем частицы чистого Zn = 110, но для возбуждения тока всегда употребляется продажный цинк, а его объем $= \frac{408}{6{,}91} = 59{,}0$, т. е. объем

Эти данные дают большую цену открытию Авогадро. Бунзен *, исследуя легкие металлы, дает следующий порядок их по возбуждению гальванического тока:

+ Ka, Na, Li, Ca, Sr, Mg, —

объем же их частиц есть:

140, 152, 136, 158, 107, 88.

Потому калий, кальций и натрий не подходят под правило Авогадро. Заметим, впрочем, что наблюдение над удельным весом каждого из этих металлов произведено было один раз и притом очень [183] затруднительно, равно как и исследование их электровозбудительной силы и их пая. Во всем этом есть еще много не вполне точного, что позволяет надеяться на лучшие результаты при более точном исследовании. Тем не менее и теперь, при общем взгляде, видно согласование величины удельных объемов частиц (по Авогадро) с электровозбудительным порядком. Небольшие отступления не удивят нас, когда вспомним, что самый порядок тел по электровозбудительности изменчив до некоторой степени. Обратимся теперь к соотношению порядка сродства с порядком тел по объемам **.

С наибольшею точностию сила сродства измеряется количеством теплоты, отделяющимся при химическом соединении, как показали многочисленные труды Фавра, Зильбермана, Вуда и особенно последние работы Томсона (см. примечание в § 11). Сила сродства (Maas der Affinität) серебра к кислороду, по Томсону, = 316, Hg к O = 597, Cu к O = 2394, Pb к O = 3396, H к O = 3626, Fe к O = 4131, Zn к O = 5366. Числа, приведенные нами, показывают количество единиц теплоты, отделяющихся при соединении названных тел. Порядок их показывает, между прочим, какие металлы могут разлагать окиси других металлов. Цинк и железо разлагают воду, что не могут делать ни свинец, ни медь, ни ртуть.

Если сравним этот порядок с порядком тел по объему их частиц, то не увидим такого согла[184]сия, какое видели для электровозбудительного порядка:

По сродству к кислороду:	Ag,	Hg,	Cu,	Pb,	Fe,	Zn.
По объемам частиц:	64,	85,	89,	114,	90,	110.

частицы = 118. Отличие объемов того и другого цинка здесь очень важно, тем более что чистый и продажный цинк действуют совершенно иначе и по отношению к кислотам и по отношению к электровозбудительности.

* Bunsen. Lieb. Ann, XCIV—109, 1855.

** {Напечатано: «к соотношению порядка сродства к порядку тел по объемам».}

Не будем удивляться этому несогласию, вспомнивши всю изменчивость силы сродства. Так, те же самые исследования Томсона показали, что для названных тел порядок сродства изменяется, когда они будут приведены в прикосновение с водою. Если за мерило сродства взять другой физический признак, все-таки мы достигаем отрицательного результата. Растворимость или образование осадка невозможно брать мерилом сродства, особенно после того как Гладстон * прекрасными опытами доказал справедливость закона Бертоле. Кук **, по совету Беккереля, определял силу сродства по силе тока, необходимого для разложения окисла. Мариньяк показал всю произвольность этого предположения, на котором основан весь способ, т. е. предположения о том, что сила сродства двух тел прямо пропорциональна силе тока, необходимого для разложения их. Порядок, найденный Куком, есть следующий: если разность сродства кислорода к цинку и меди примем за 1, то сродство кислорода для K = 3,13, [185] Na = 2,91, H = 2,36, Zn = 2,23, Fe = 1,85, Sn = 1,75, Pb = 1,70, Bi = 1,29, Sb = 1,29, Cu = 1,25, Ag = 0,85. Этот порядок почти вполне соответствует порядку, данному Томсоном, Фавром и Зильберманом для сродства металлов к кислороду в прикосновении с водою, т. е. не согласуется с порядком тел по объему частиц. Вот почему мы не можем из объемов судить об сродстве, как делает Авогадро, не можем смешивать (как делают электрохимики) порядок сродства к кислороду с порядком по электровозбудительности. Первый значительно разнится от порядка тел по объемам, последний очень сходствует. Авогадро, придерживаясь электрохимического учения, из своих прекрасных начал, составляющих истинное приобретение науки, вывел весьма неправдоподобные следствия». *(Стр. 660)*

К доб. 3j. На съезде в Карлсруэ со всей определенностью выявилась настоятельная необходимость разработки четвертой «стороны дела» — *отношений в весе атомов элементов.* К этой, решающей «стороне дела» Менделеев подходил уже и раньше, когда он исследовал удельные объемы и связанный с ними изоморфизм (1855—1856 гг.), которые приводили его к выводу о их зависимости от пая вещества и, в конечном счете, от атомного веса элементов. К этому же выводу его привело и более позднее исследование (1859—1860 гг.), капиллярных явлений. Но до съезда в Карлсруэ атомные веса еще не стояли в поле зрения Менделеева с той полной ясностью в понимании их значения для выполнения намеченной им программы (см. комментарии

---

* Gladstone. Journ. f. prakt. Chem. 1856, LXVII—1; Philos. Mag. IX—536. Institut, 1855.

** Cooke. Philos. Mag. 1851, Août; Archive d. scien. phys. et naturel. Genève XVII—322.

и примечания к доб. 3k), как они встали во время съезда и после него. Переход от условных эмпирических и даже нередко заведомо произвольных атомных весов к истинным не мог не вызвать у химиков, особенно молодых, начинающих, каким был в то время Менделеев, стремления пересмотреть весь запас химических данных под углом зрения новых атомных весов, только что принятых за истинные. О том, насколько сильно было впечатление, произведенное этим переворотом в химии на всех химиков, в том числе и на Менделеева, можно судить по замечаниям, которые Менделеев сделал в 1889 г., т. е. спустя почти 30 лет после съезда в Карлсруэ. Говоря о тех данных, без которых нельзя было бы открыть периодического закона, Менделеев на первое место ставил установление истинных значений атомных весов (см. ст. 13, *стр. 210—211* в основном томе). Спустя еще 16 лет, в изд. 8 «Основ химии» Менделеев писал:

[521] [214]«В 50-х годах одни принимали O = 8, другие O = 16, если H = 1. Вода для первых будет HO, перекись водорода HO^2, для вторых, как ныне, вода H^2O, перекись водорода H^2O^2 или HO. Смута, сбивчивость господствовали. В 1860 году химики всего света собрались в Карлсруэ для того, чтобы на конгрессе достичь соглашения, однообразия. Присутствовав на этом конгрессе, я хорошо помню, как велико было разногласие, как с величайшим достоинством охранялось корифеями науки условное соглашение и как тогда последователи Жерара, во главе которых встал итальянский профессор Канницаро, горячо проводили следствия закона Авогадро. При господстве научной свободы (без нее наука бы не двигалась вперед, окаменела бы, как в средние века) и при одновременной необходимости научного консерватизма (без него корни прошлого изучения не могли бы давать новых плодов)* условное соглашение не было достигнуто и не должно быть достигаемо, а вместо того истина в виде закона Авогадро — Жерара, при посредстве конгресса, получила более широкое распространение и скоро затем покорила все умы. Тогда сами собою укрепились новые, так называемые *жераровские* веса атомов, и уже с 70-х годов они вошли во всеобщее употребление».

Особенно важно отметить, что раньше (до 1860 г.) паи щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) считались вдвое меньшими по сравнению с истинными, тогда как только истинные их атомные веса могли указать путь к открытию периодического закона.

Но и позднее, в 60-х годах XIX в., еще долгое время удерживались для щелочноземельных металлов прежние эквивалентные, но не истинные

* {Из этого пояснения видно, что под консерватизмом научным Менделеев подразумевает преемственность в развитии науки. — *Ред.*}

атомные веса. Даже в самый момент открытия периодического закона Менделеев пробовал оперировать не только истинными атомными весами этих элементов, но и их старыми эквивалентными весами в поисках места в системе для этих металлов (см. ст. 1, *ф. 1*).

В книге М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. 1, 1938, содержатся некоторые сведения о самом съезде и об участии в его работе Менделеева. Кроме того, комментарием может служить так называемый Гейдельбергский дневник Менделеева (см. сб. «Научное наследство», т. II, изд. АН СССР, 1951). (Стр. *660*)

К доб. 4j. Эта статья была написана вскоре после возвращения Менделеева в Россию из первой заграничной командировки. Возникла она из его работы над книгой «Органическая химия». При переводе статьи на русский язык были учтены некоторые формулировки, имеющиеся в сохранившихся черновых набросках (неполных).

Впервые изучением свойств органических соединений Менделеев занялся в 1856 г. при написании магистерской диссертации об удельных объемах (доб. **2j** и **2k**). Вслед затем, в 1858 г., он провел исследование сернистоэнантоловой кислоты, результаты которого доложены Фрицше в СПб. Академии наук 26 ноября 1858 г. и напечатаны в Химическом журнале, т. 1, кн. 1, 1859, стр. 146—158 и в Бюллетенях СПб. Академии наук (на немецком языке). В этой работе автор пытался истолковать полученные им результаты в части изучения свойств и превращений данной кислоты с позиций теории типов Жерара, т. е. с применением «типических» формул. Однако успеха эта попытка не имела. В «Списке моих сочинений» по поводу немецкого перевода статьи о сернистоэнантоловой кислоте сказано: «Энантоловый алдегид получил у Фрицше в Академии. Взгляд свой на кислоту считаю и ныне близким к истине, хотя ныне выразился бы немного иначе, чем выражался тогда» (Архив, т. 1, стр. 47). По поводу же этой статьи, опубликованной на русском языке, сказано: «Относительно замечания Энгельгардта могу сказать, что то, что он говорит, было мне не ново, а хорошо известно, но я, как и он, лживо держались тогда типов Жерара, а потом оба бросили» (там же).

Доб. 4j. представляет собою третью из четырех «сторон дела», исследование которых вело к открытию и дальнейшей углубленной разработке периодического закона. Этой стороной был состав солеобразных соединений элементов (или «форма соединений»), что отчасти было предметом исследования обеих первых диссертаций Менделеева, в особенности же «Изоморфизма» (**доб. 1j** и **1k**). Но как в случае, когда изучалась зависимость силы сцепления и отчасти удельных объемов от химического состава, так и

в данном случае Менделеев обращался к органическим соединениям как таким, которые позволяют эту зависимость выявить в более ясном и простом виде. В частности, такой выбор органических веществ в качестве объекта, на котором можно лучше выявить искомую закономерность, облегчил формирование основного понятия о *пределе* химических соединений, в данном случае — углеродистых. Когда такое понятие сформировалось для одного класса веществ (органических), Менделеев смог его затем распространить и на другой класс веществ (неорганических). Для этого необходимо было учесть специфику тех и других веществ, их качественное своеобразие. Еще в работе «О составе кремнеземных соединений» **(доб. 2k)** Менделеев ставил вопрос: в чем различие по химическому составу органических (углеродистых) и неорганических (минеральных) веществ? Помимо присутствия у одних и отсутствия у других углерода, это различие Менделеев усматривал в том, что «соединения углерода... содержат азот и водород» (§ 104) и что «в органических веществах входит много {атомов} водорода, заменяемых в минералах трудно летучими металлами» (§ 121). (См. Соч., т. XXV). В связи с этим понятие о пределе в области органической химии Менделеев развил применительно прежде всего к углеводородам (тип метана как предельный, остальные — как непредельные).

Напротив, перенесение понятия о пределе в неорганическую химию и распространение его на соединения других элементов (кроме C) требовало учета химического состава не только водородистых соединений неметаллов, но и соединений металлов, среди которых на первом месте стояли окислы. Это вело к более широкому взгляду на понятие о пределе и о формах соединений, в частности — о формах высших водородных и кислородных солеобразующих соединений (см. **ст.** 4).

Развитие понятия о пределе органических соединений отнюдь не означало, что Менделеев вообще отвергал представления о структурных формулах и об атомности (валентности) элементов.

Истинное отношение Менделеева к этим представлениям выявлялось в ряде замечаний, которые он делал в связи о основными теоретическими вопросами химии, в частности вопросами структурной теории в органической химии (см. Научный архив, т. I, стр. 703—722).

Статья о теории пределов **(доб. 4j)** писалась в связи с книгой «Органическая химия» **(доб. 4k)**, и все ее основные положения нашли отражение в этой книге.

Некоторые пояснения к истории написания статьи **(доб. 4j)** содержатся в записях, сделанных Менделеевым в «Гейдельбергском дневнике» (Научное наследство, т. II, 1951, стр. 148—149).

Дополнительным комментарием к **доб. 4j** может служить **доб. 4k.** *(Стр. 669).*

ПРИМЕЧАНИЯ И КОММЕНТАРИИ К ДОБАВЛЕНИЯМ В ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ТОМЕ*

К добавлениям К

Эти доб. в целом есть продолжение **доб. J**. Каждая из четырех «сторон дела», которые освещаются в отдельных доб., вошедших в **доб. J**, получают здесь дальнейшее освещение с таким расчетом, чтобы доб. **1k** дополняло **доб. 1j**, **доб. 2k** — **доб. 2j**, **доб. 3k** — **доб. 3j** и **доб. 4k** — **доб. 4j**. Это дает возможность полнее и глубже проследить историю подготовки открытия периодического закона Менделеевым.

К **доб. 1k**. Это — реферат первой диссертации Менделеева (см. **доб. 1j**); он был подготовлен к печати во время пребывания автора в Одессе и предназначался для помещения в Записках Минералогического общества. Датирован он 1 февраля 1856 г. и писался по поручению С. С. Куторги (руководившего минералогическими работами Менделеева в бытность его студентом Главного педагогического института). 22 февраля 1856 г. С. С. Куторга сообщил Менделееву, что статья об изоморфизме получена и ее представляют в общество.

Реферат в первой своей части повторяет в конспективном виде начало диссертации. При этом разделы реферата отличаются от разделов самой диссертации. Например, см. в комментариях к **доб. 1j** названия первых четырех разделов диссертации.

Разделы реферата и диссертации озаглавлены совершенно различно и по объему не соответствуют один другому.

---

* Эти примечания и комментарии делаются дополнительно к тем трудам, которые даны в разделе III «Библиографического указателя трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону» (см. *стр. 739—745* в основном томе). В дальнейшем при ссылках на этот раздел будут указываться в скобках курсивом лишь страницы основного тома и № работы Менделеева в разделе III «Библиографического указателя», напр.: (см. № 1, *стр. 739*).

В частности, в реферате выделен особый раздел, в котором перечислен опытный материал, касающийся близости форм при различии атомного строения («Факты»); в дальнейших разделах реферата делаются ссылки на порядковые номера этого раздела, когда речь заходит о теоретическом разъяснении соответствующих фактов или о подтверждении ими тех или иных теоретических положений.

Рукопись реферата хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ. Она была расшифрована М. Д. Менделеевой и опубликована в т. XXV, стр. 69—97. При подготовке данного издания текст реферата был вновь сверен с рукописью. *(Стр. 9)*

⊙⊙ На полях рукописи против пп. 4 и 5 раздела VI красным карандашом приписано рукою Менделеева: «Cu^4S и Ag^2S AgS». *(стр. 25)*

К сноске 67. Числа в тексте, поставленные в квадратные скобки, представляют собой литературные ссылки, причем первая цифра, стоящая в круглых скобках, обозначает номер сноски.

Цифры же в сносках, напр. Will [8], обозначают номер сноски, на которую делается отсылка. *(Стр. 25)*

К доб. 2k. Это доб. взято из оставшейся в 1856 г. неопубликованной части магистерской диссертации Менделеева, которая первоначально состояла из двух разделов (V и VI) и выводов (раздел VII). Несколько позднее между разделами VI и VII автор включил дополнительно написанную часть работы, посвященную соединениям кремнезема. В данное издание включены, во-первых, раздел V полностью, ввиду его особой важности для понимания того, как Менделеев приближался к открытию периодического закона, и, во-вторых, некоторые фрагменты из раздела о соединениях кремнезема.

В предисловии к данной рукописи (см. т. XXV, стр. 111) Менделеев указывает, что эта статья была написана в конце 1856 г., а в начале 1859 г. в ней были сделаны небольшие изменения. Далее он отмечает, что порядок глав и параграфов составляет продолжение предыдущего. Паи (атомные веса) указываются по системе Жерара, принимая пай $O = 100$, удельные же объемы взяты из таблиц, напечатанных в 1856 г. в Горном журнале (см. основной том, *стр. 646—660* и т. I, стр. 260—267, 275—311).

В «Списке моих сочинений» сказано: «Диссертацию, но не всю — только начало, взялся печатать «Горный журнал» (редактор Ламанский); конец так и не явился. Связь с [6] очевидна» (Архив, т. I, стр. 45), (По поводу [6] см. прим. к разделу VI).

Рукопись хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ. Она была расшифрована М. Д. Менделеевой и опубликована лишь в 1952 г, (т. XXV). При подготовке данного издания помещаемый здесь текст был вновь сверен с оригиналом.

Первая страница рукописи в нескольких местах повреждена. Отсутствующие слова предположительно восстановлены редакцией и заключены в парантезы.

Некоторые сведения о неопубликованной части работы об удельных объемах см. в книге М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. I, 1938. (*Стр. 42*)

⊙⊙ *В разделе V* (см. № 1, *стр. 739* в основном томе) интересно не только сопоставление удельных объемов сходных соединений, но и удельных объемов органических соединений (членов гомологического ряда) и неорганических соединений (элементов одной группы). Здесь подготовляется мысль, что отношения между гомологами и отношения между элементами естественной группы при всем их различии и своеобразии в некотором смысле сходны друг с другом. К этой мысли Менделеев возвращался впоследствии не раз при изложении открытого им периодического закона, показывая сходство и различие, существующее между гомологами, с одной стороны, и элементами, входящими в естественные группы — с другой (**ст. 2, 7, 13** и др.).

Приведенные здесь три фотокопии (см. *ф. 16, 17* и *18*) относятся к более позднему времени (к лету 1869 г.), когда, вскоре после открытия периодического закона, Менделеев обратился к вычислению атомных объемов как периодической физической функции от атомных весов элементов. При этом он широко использовал фактические данные, собранные в его магистерской диссертации, и содержащиеся в ней обобщения, касающиеся атомных объемов сходственных элементов и их соединений. На *ф. 16* отражено, как Менделеев вычислял для **ст. 3** данные о щелочных, щелочноземельных металлах, о семействе железа и примыкающих к ним элементах; на *ф. 17* — то же для остальных элементов. Большинство данных взято из диссертации 1856 г., причем некоторые данные уточнены: например, для Na в диссертации был принят средний удельный вес = 0,95, теперь же Менделеев принимает более точный = 0,97, согласно определению Гей-Люссака и Тепара, которое приведено и в диссертации (см. **доб. 2j**). Многие данные, отсутствовавшие в 1856 г., вводятся вновь: для Ce, Zr, Ta, Th, V, не говоря уже об элементах, открытых в 60-х годах, — In, Tl, Rb.

На *ф. 18* показано, как вновь полученные данные для атомных объемов Менделеев расположил затем в единый последовательный ряд по величине атомных весов элементов. Это, кажется, единственный документ, (1869 года), в котором элементы записаны подряд, один за другим — по величине их атомного веса (ср. **ст. 2**, *стр. 18* в основном томе). В остальных случаях элементы располагаются группами, как это, в частности, видно из *ф. 16* и *17*.

Указанные *ф. 16, 17* и *18* помещены здесь для того, чтобы показать, как использовалась Менделеевым его более ранняя работа, составившая

«вторую сторону дела», при дальнейшей разработке периодического закона. (*Стр. 42*)

⊙⊙ К следующему затем *разделу VI* — «Изменения удельных объемов при химических реакциях» (см. № 3, *стр. 739* в основном томе) сделано примечание: «Бóльшая часть изложенного в этой главе передана в заседании 29 января (10 февраля) 1858 г. С.-Петербургской Академии наук и напечатана в Bullet. d. class. Phys. Math. и Melanges phys. et chim., III. 1020» (т. XXV, стр. 148).

В «Списке моих сочинений» указывается на связь этой напечатанной работы, стоящей там под № 6, с магистерской диссертацией, которая значится в «Списке» под № 5; по поводу же самой статьи сказано: «Здесь содержится сущность того, что заключается во 2-й (ненапечатанной) части моей магистерской диссертации [5]». (Архив, т. 1, стр. 45—46). (*Стр. 89*)

⊙⊙ Предпоследний раздел (3-я часть диссертации) имеет название «О составе кремнеземистых соединений» (см. № 2, *стр. 739* в основном томе). Эта часть защищалась (на звание приват-доцента) под заглавием «Строение кремнеземистых соединений»; по-видимому, в связи с этим на первой странице рукописи появились (впоследствие зачеркнутые) слова: «Строение»; «Удельные объемы кремнеземистых соединений».

На той же странице сделано примечание: «Предлагаемая статья была написана в октябре 1856 г. Она служила окончанием помещенной в том же году в «Горном журнале» статьи «Удельные объемы». По независящим от меня обстоятельствам, она не была помещена в этом журнале, хотя и была передана в его редакцию вместе с обещанным продолжением «Удельных объемов» (т. XXV, стр. 175).

Следовательно, эта часть (3-я) работы была написана уже после защиты магистерской диссертации, которая состоялась 9 сентября 1856 г.

В 1864 г. Менделеев напечатал краткое извлечение из этой части диссертации в Технической энциклопедии (вып. 4, «Стеклянное производство»), в разделе «Теоретическая часть стеклоделия» («О химическом составе и строении кремнеземных соединений») (см. Архив, т. I, стр. 51). Это извлечение вошло в т. XVII, стр. 59—73. В данное издание включены некоторые выдержки из 3-й части диссертации, касающиеся вопроса о сходстве и различии между кремнием (один из распространеннейших элементов в минеральных, неорганических веществах) и углеродом (главным элементом органических веществ). В связи с этим представляют особый интерес те места этой части работы, где обсуждается вопрос о формуле кремнезема, о ее сходстве с CO^2 и об отличии от CO^2. С этим непосредственно связан вопрос о значении атомного веса кремния: если окажется, что кремнезем имеет формулу SiO, то $Si = 14$, если — SiO^2, то $Si = 28$, если — SiO^3, то

Si = 42 (при O = 16, H = 1) или, соответственно, Si = 7, Si = 14 и Si = 21 (при O = 8, H = 1). Решение этого вопроса в смысле признания SiO^2 за формулу кремнезема, откуда следовало, что Si = 28 (при O = 16, H = 1), способствовало выяснению истинных связей между Si и другими членами будущей группы IV в естественной системе элементов, особенно же — с углеродом. Тем самым в этом пункте осуществлялась подготовка к открытию периодического закона, поскольку раскрывались действительные связи между элементами внутри отдельных естественных групп. (*Стр. 89*)

К доб. 3k. (см. № 4, *стр. 740* в основном томе). Статья, из которой помещены здесь отрывки, была написана Менделеевым во время заграничной командировки в Гейдельберге (в 1859—1860 гг.) и напечатана в Горном журнале, ч. 1, 1860, стр. 365—381 и стр. 557—582 и в Химическом журнале. В данном издании страницы указаны по Горному журналу.

В статье практически реализуется намерение Менделеева, высказанное им в своей первой диссертации (см. **доб. 1j**), — выяснить зависимость ряда физических и химических свойств от силы сцепления; эта последняя (в форме «частичного», т. е. молекулярного сцепления), в свою очередь, оказывается зависимою от веса частицы (т. е. от молекулярного веса); но так как вес частицы складывается из «паев» входящих в нее атомов (т. е. из атомных весов элементов), то, по существу, в данном исследовании речь шла о выяснении зависимости ряда физических и химических свойств (через их предполагаемую зависимость от силы сцепления) в конечном счете от атомных весов элементов, хотя сам автор и не формулировал еще тогда это положение в ясном виде. При этом выяснялось последовательное изменение силы сцепления у сходных соединений в зависимости от постепенного увеличения частичного веса (у членов гомологического ряда органических соединений), подобно тому, как это было замечено в магистерской диссертации в отношении удельных объемов сходственных соединений.

Тем самым данная работа является прямым продолжением первых двух диссертаций; в ней в еще большей степени раскрылась основная идея, сложившаяся у Менделеева еще в период его работы над этими диссертациями — отыскать причину химизма в механических свойствах веществ и в особенности в механике частиц. Трудности исследования и неудачи, постигшие Менделеева на пути решения этой задачи, связанные с выбором силы сцепления в качестве определяющего свойства вещества, не подрывали уверенности ученого в справедливости общей идеи о зависимости физических и химических свойств вещества от какого-то более фундаментального его свойства, носящего по своей природе механический характер. Отказавшись от выбора в качестве такого свойства силы сцепления, Менделеев стал искать другое, которое он мог бы принять за основное, фундаментальное

Уже в начале 60-х годов XIX в. он берет за основное частичный (молекулярный) вес, что позднее приводит его к выбору атомного веса за фундаментальное свойство элемента.

То, что частичное сцепление как специфическое свойство для каждого вещества, поддающееся сравнению с аналогичным же свойством других веществ, прямо зависит от веса частиц, способствовало тому, что Менделеев вскоре же переключил свое внимание с изучения капиллярных явлений на изучение атомных весов и других свойств элементов.

Как прямое продолжение той линии, которая определилась в магистерской диссертации, Менделеев в 1859—1861 гг. исследует и решает ряд общих вопросов, касающихся химических элементов и их соединений, на материале органической химии, ибо в этой области изменчивость свойств вещества в зависимости от состава и веса частицы выступает в более ясном и количественно точном виде, чем в неорганической химии, где нет таких же гомологических рядов, как в химии органической, с постоянной гомологической разностью $CH^2 = 14$. Поэтому исследование физических свойств (удельных объемов, силы сцепления) Менделеев проводит так, что сначала он устанавливает последовательность в изменении соответствующего свойства на более ясном для него объекте (органических веществах, особенно гомологах), а затем, изучая сходные неорганические соединения, вскрывает сходство и различия в изменении их свойств с изменением их «паев». После этого центр внимания Менделеева переносится уже на неорганические соединения, где изучаются более сложные, запутанные и менее исследованные, чем в случае органических веществ, отношения. Но в данном случае по ряду причин Менделеев прервал свою работу над капиллярными явлениями раньше, чем успел дойти до изучения отношений в свойствах у неорганических соединений.

Сохранились документы, свидетельствующие о том, где и как Менделеев предполагал в 1859—1861 гг. найти решение задачи о сущности и причине химических явлений, связывая их с механическими явлениями. В середине декабря 1860 г., находясь в Германии, Менделеев составил два письма (одно — в физико-математический факультет Петербургского университета и другое — попечителю СПб. округа) с просьбой о продлении ему заграничной командировки. В первом письме говорилось:

«Убежденный в тождестве силы химического сродства с силою сцепления и уверенный, что возможно полное решение вопросов о причинах химических реакций не может быть сделано без знания величины молекулярного сцепления, я выбрал эту столь мало обработанную область своею специальностью» (цит. по книге М. Н. Младенцев и В. Е. Тищенко. Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность, т. I, 1938, стр. 223).

Во втором письме говорилось:

«Главный предмет моих занятий есть физическая химия. Еще Ньютон был убежден, что причина химических реакций лежит в простом молекулярном притяжении, обусловливающем сцепление и подобном явлением механики.

Блеск чисто химических открытий сделал современную химию совершенно специальною наукою, оторвав ее от физики и механики, но несомненно должно настать время, когда химическое сродство будет рассматриваться как механическое явление, подобно тому как настало уже для нас время считать свет и теплоту подобными же явлениями. Я выбрал своею специальностью те вопросы, решение которых может приблизить это время, потому особенно, что подобные занятия при их новизне представляют и множество частных интересов на каждом шагу. Первым предметом для занятий должно было по многим причинам выбрать — определение сцепления химических соединений, т. е. занятия капиллярностью, плотностью и расширением тел» (цит. по той же книге, стр. 226).

Здесь намечена целая программа научных исследований. Она могла успешно осуществиться лишь при условии перенесения внимания Менделеева с сил сцепления на атомные веса элементов. Изучением атомных весов Менделеев начал заниматься уже в начале 60-х годов. Результатом осуществления намеченной Менделеевым в 1860 г. программы в этом направлении явилось открытие периодического закона в 1869 г. (ст. 2).

Из статьи о частичном сцеплении здесь помещены только места, имеющие отношение к той линии развития научного творчества Менделеева, которая вела его к открытию периодического закона. Другая линия развития творческой мысли Менделеева, исходившая из той же работы, привела к открытию критической температуры («абсолютной температуры кипения», которую позднее Менделеев стал называть «температурой абсолютного кипения»). (См. Архив, т. I, стр. 46). Результаты своих исследований Менделеев опубликовал по-немецки («Über die Molecularcohäsion einiger organischen Flüssigkeiten») и по-французски («Sur la cohésion moleculaire») (см. там же, стр. 46 и 47).

Статья Менделеева «О сцеплении некоторых жидкостей и об отношении частичного сцепления к химическим реакциям», была опубликована в Горном журнале, № 8, 1860, стр. 191—221 и в Химическом журнале Н. Соколова и А. Энгельгардта, т. 4, кн. 2, 1860, стр. 65—95.

Некоторые сведения о доб. 3k можно найти в книге М. Н. Младенцева и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. I, 1938 и в Научном наследстве, т. II, 1951, где помещен «Гейдельбергский дневник», который Менделеев вел с конца 1860 до весны 1862 г. (*Стр. 94*)

К стр. 380. Величина 2 F равна $a^2 \cdot dg$, или произведению удельного веса на коэффициент сцепления, что представляет собой, по Менделееву, меру сцепления. (*Стр. 94*)

К доб. 4k. (см. № 5, *стр. 740* в основном томе). Об изд. 1 «Органической химии» (1861 г.) в «Списке моих сочинений» говорится: «Этот курс писан мною преимущественно летом 1861 г. на основании того, что я читал в это время студентам университета. . .; тут много вложено самостоятельного, хотя существо, конечно, компилятивно» (Архив, т. I, стр. 50). Книга получила Демидовскую премию.

Написанию книги сопутствовало составление программы печатного курса Органической химии (июль 1861 г.), которая была напечатана в тип. «Общественная польза» на четырех страницах. В изд. 2 книги исправлений было сделано немного (см. Архив, т. I, стр. 98).

Помимо общего интереса, который представляет эта книга, как первое оригинальное руководство по органической химии на русском языке («Введение» А. М. Бутлерова вышло позднее, в 1864—1866 гг.), в ней отражены некоторые из тех «сторон дела», разработка которых вела к открытию периодического закона. Соответственно с этим здесь сделаны извлечения из этой книги. Таких «сторон дела» в основном в ней два: формы соединений («теория пределов») и атомные веса.

Формам соединений отведено в книге много места, в частности в связи с рассмотрением углеродистых водородов и металлоорганических соединений (гл. 8). Как раз в связи с ними в той же главе рассматривается и теория пределов, изложение которой является развитием **доб. 4j.** На примере металлоорганических соединений автор начинает рассматривать предельные соединения ряда металлов; он подходит к тому, чтобы охватить своей теорией такие уже неорганические соединения, как высшие водородные соединения элементов, которые в известной степени приближаются к металлоорганическим соединениям тех же элементов.

Атомные веса в книге употребляются еще старые, жераровские, хотя книга писалась уже после химического съезда 1860 г. (см. **доб. 3k**). В связи с этим для Si, Ca, Ba, Fe, Zn, Sn, Pb, Cu, Hg и Pt на стр. IV книги указаны вдвое меньшие паи по сравнению с истинными атомными весами. В связи с этим во все формулы соединений этих металлов входит удвоенный пай соответствующего элемента; например, состав хлористого кремния указывается Si^2Cl^4 вместо $SiCl^4$, как в действительности. На стр. VI, отмечая это обстоятельство, автор объясняет, почему он не решился ввести в свою книгу новые (истинные) атомные веса для указанных элементов.

В книге яснее, чем когда-либо раньше, сформулирован общий взгляд Менделеева на причину химических явлений, заключающуюся, согласно

этому взгляду, в физических и механических свойствах частиц. Вместе с тем здесь уже учтен отрицательный опыт найти эту причину в силе сцепления. Напротив, сама сила сцепления, равно как и другие физические свойства вещества, рассматривается как определяющаяся весом и составом молекул. От такого взгляда остается только один шаг до признания, что, поскольку вес и состав частиц, в свою очередь, определяются атомным весом и числом атомов входящих в них элементов, то, в конечном счете, надо признать зависимость перечисленных выше свойств от атомных весов.

За время с 1860 по 1863 г. (время, истекшее между съездом в Карлсруэ и выходом в свет изд. 2 «Органической химии») были сделаны выдающиеся открытия в области неорганической химии: Кирхгофф и Бунзен (1860—1861 гг.) при помощи разработанного ими спектрального анализа открыли Rb и Cs; тем же путем Крукс и Лами (1861 г.) открыли Tl, а Рейх и Рихтер (1863 г.) — In.

Если первые два металла (Rb и Cs) вскоре же были определены как аналоги K (т. е. как щелочные металлы), то в отношении двух других (Tl и In) вопрос оставался неясным. Казалось, что Tl (судя по его закиси Tl^2O) принадлежит к щелочным металлам, а In (окиси которого приписали формулу InO) есть аналог Cd и Zn. Позднее эти взгляды нашли отражение в изд. 1 «Основ химии». Поскольку открытие названных металлов не затрагивало в то время область органической химии, в обоих изданиях книги (1861 и 1863 гг.) о них ничего не сказано.

Отзывы об изд. 1 книги были напечатаны в Книжном вестнике, № 20, 1861, стр. 308—309, и в Zeitschrift für Chemie, B. V, 1862, S. 271—276 (за подписью: F. Beilstein). Отзыв об изд. 2 книги был помещен в журнале «Учитель», № 6, 1869, стр. 198—199 (за подписью: М. Мелиоранский).

Пояснениями к книге могут служить записи, сделанные автором в «Гейдельбергском дневнике» за 1861—1862 гг. (Научное наследство, т. II, 1951), а также позднейшие лекции Менделеева (1868 г.), изданные литографическим способом (см. **доб. 2n**). (*Стр. 97*)

К добавлениям L

Сюда входят фрагменты из работ Менделеева, посвященных исследованию так называемых молекулярных соединений и прежде всего водных растворов. На первый взгляд может показаться, что эти исследования мало связаны с трудами Менделеева по периодическому закону. Однако это не так: в ряде своих работ (см. особенно **ст. 7**) Менделеев прямо подчеркивал необходимость распространить периодический закон на область молекулярных соединений, в связи с чем, в частности, возникла специальная статья на эту тему (см. **доб. 2l**). На связь с периодическим законом указывает и

самая структура монографии «Исследование водных растворов по удельному весу» (см. доб. 4l). Об этом же свидетельствуют многочисленные черновые записи, сделанные Менделеевым в течение 1869—1871 гг., т. е. как раз в то время, когда он работал над только что открытым им периодическим законом (см. Научный архив, т. I, стр. 285—296, 645—666 и др.).

К добавлениям, вошедшим в доб. L, непосредственно примыкают рефераты сообщений о работах из этой же области (см. доб. 1t).

Комментарием к доб. L могут служить: статья «Д. И. Менделеев и химия комплексных соединений» (Журнал неорганической химии, т. II, вып. 4, 1957, стр. 719—735) и § 3 раздела III книги: Б. М. Кедров. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе, изд. АН СССР, 1959.

К доб. 1l (см. № 6, *стр. 741* в основном томе). Здесь приведены извлечения из докторской диссертации Менделеева, написанной в 1864 г. и защищенной в 1865 г. Она была опубликована отдельной книгой («Рассуждение о соединении спирта с водою»). (*Стр. 103*)

К доб. 2l. Статья написана примерно в ноябре 1871 г. в соответствии с тем замыслом, который высказан в ст. 7 (см. прим. на *стр. 124* в основном томе). В доб. 2l автор объединил и развил свои предшествующие исследования, результаты которых он сообщил на заседаниях РХО (об аммиачнометаллических соединениях, март 1870 г.) и III съезда русских естествоиспытателей (о кристаллизационной воде, август 1871 г.) (см. доб. 2i). Основная часть текста рукописи написана (очевидно, под диктовку) переписчиком, причем первые три страницы автор подверг редакционной правке.

Основная идея этой работы — объединить гидраты и соединения с кристаллизационной водой, с одной стороны, и комплексные соединения, — с другой, в одну общую категорию молекулярных соединений, показав их подчиненность периодическому закону. Отсюда открывался бы прямой переход к охвату общими понятиями и таких химических соединений, каковыми Менделеев считал растворы; в итоге получился бы переход от гидратов (явно химических соединений определенного состава) через соединения с кристаллизационной водой к растворам (считаемым обычно соединениями неопределенного состава).

Лабораторные записи экспериментальных исследований, которые Менделеев вел в 1870—1871 гг. над комплексными соединениями и соединениями с кристаллизационной водой, войдут в т. II Научного архива и могут послужить комментариями к данному добавлению.

Рукопись доб. 2l хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ; впервые она была опубликована в 1953 г. (Научный архив, т. I), (*Стр. 106*)

⊙⊙ В ссылке на Анналы Поггендорфа (т. 38, 1836, стр. 123) имеется в виду статья Грэма «О воде как составной части солей, прежде всего

сернокислых», где Грэм различает воду *соляную* и воду *сернокислую*. (*Стр. 107*)

⊙⊙ В ссылке на Эрленмейера имеется в виду статья этого химика в Berichte (т. II, 1869, стр. 289) «О гидратной воде». (*Стр. 107*)

⊙⊙ В ссылке на Вюрца имеется в виду корреспонденция Фриделя из Парижа, опубликованная в Berichte (т. II, 1869, стр. 162), в которой сообщается о работе Вюрца над плотностью паров PCl_5. (*Стр. 108*)

⊙⊙ В ссылке на Ратке имеется в виду статья этого химика, в которой упоминается работа Науманна «О составе молекулярных соединений в готовой форме» (Berichte, т. II, 1869, стр. 345), а Науманн, в свою очередь, ссылается на предыдущую работу Вюрца. (*Стр. 108*)

⊙⊙ Здесь Менделеев сформулировал очень важное положение, что в своей работе над молекулярными соединениями он стремился обобщить весь накопленный в этой области фактический материал, в частности касающийся сведений о кристаллизационной воде, руководствуясь периодическим законом. Исходя из этой именно идеи, Менделеев искал связь между гидратами и соединениями с кристаллизационной водой. Это обстоятельство оправдывает включение данной работы в собрание трудов Менделеева по периодическому закону (*Стр. 110*).

На *ф. 19* представлен черновой набросок, сделанный Менделеевым перед написанием доб. 21, в котором отображена мысль о расположении соединений с кристаллизационной водой (изображенных как гидраты) в ряды согласно периодической системе элементов. В других, аналогичных же набросках, относящихся, вероятнее всего, к осени или началу зимы 1871 г., Менделеев проводил ту же мысль; он и здесь пытался представить соединения с гидратной и кристаллизационной водой подчиняющимся тем же предельным отношениям, как и все химические соединения элементов, состав которых определяется формулами («формами») высших солеобразующих кислородных соединений (см. Научный архив, т. I, стр. 285—295, особенно *ф. 33* и *34*). (*Стр. 111*)

⊙⊙ По поводу взглядов Кэна на строение и характер аммиачно-металлических соединений Менделеев писал в вып. 3 изд. 1 «Основ химии»: «... весьма трудно допустить, что и выставляет Кэн, чтобы аммиак не вступил, действуя на соль, в соединение с кислотой, а потому он считает, что почти во всех подобных аммиачно-металлических солях содержатся амиды и аммониакальные соли» (т. XIV, стр. 313). (*Стр. 110*)

⊙⊙ В ссылке на работу Шиффа имеется, по-видимому, в виду статья Шиффа и Бехи «Об аммиачной цианистой меди» (Анналы Либиха, т. 138, 1866, стр. 24). (*Стр. 110*)

⊙⊙ В ссылке на Бломстранда имеется, вероятно, в виду статья этого химика в Berichte (т. II, 1869, стр. 202) «К изучению парных соединений неорганической химии», где Бломстранд приписывает атомам и атомным группам полярное (положительное или отрицательное) сродство, на основании чего выводит такую формулу: $=(Cl—NH_3—NH_3)_2Pt^4Cl_2$. (*Стр. 112*)

⊙⊙ Формулируя «главное положение этой статьи», Менделеев подчеркивает единство двух ранее разрывавшихся классов химических соединений: комплексных и с кристаллизационной водой. Те и другие, будучи однотипными, подчиняются, по мнению Менделеева, одинаковым образом периодическому закону. На *ф. 20* и *21* отражено, каким общим способом происходит, по мысли Менделеева, это их подчинение: например, в ряду Na—Cl гидраты располагаются так, что сначала (от Na до Si) при одном и том же числе гидроксилов $=(OH)^4$ число «дополнительных» H уменьшается от трех (в $NaOH \cdot 3H^2O$) до нуля (в $Si\ (OH)^4$), а затем (от Si до Cl) число гидроксилов растет от четырех (в $Si(OH)^4$) до семи (в $Cl(OH)^7$), следовательно общее число атомов H, содержащихся в молекуле гидрата, сначала уменьшается последовательно от семи до четырех, а затем столь же последовательно возрастает от четырех до семи. Обобщая такого рода факты, Менделеев выводит общую формулу для аналогичных соединений; при этом он допускает, что при образовании соединений с кристаллизационной водой часть атомов H и O выделяется в виде молекул свободной воды. (*Стр. 120*).

На *ф. 20* представлены «соединения с кристаллизационной водой», как сказано в записи. На *ф. 21* показано, что гидрат $NaOH \cdot 3H^2O = \left.\begin{matrix}Na\\H^7\end{matrix}\right\}O^4$ «можно представить $\left.\begin{matrix}Na\\H^7\end{matrix}\right\}(OH)^8$, как соответственно, $\left.\begin{matrix}Pt\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ есть $\left.\begin{matrix}Pt\\H^2\end{matrix}\right\}Cl^4$ и т. п.». Следовательно, здесь по своему типу комплексное соединение прямо уподобляется соединению с кристаллизационной водой, откуда, по Менделееву, логически вытекает возможность подвести первое, по аналогии со вторым, под периодический закон. (*Стр. 118—119*)

⊙⊙ Высказанное здесь положение, что качественное сходство важнее количественного, но что химия того времени первостепенную роль отводила еще количественным отношениям, созвучно с другими высказываниями Менделеева по этому же вопросу. См., например, **доб. 1с**, где говорится, что «в естественной системе, однако, нельзя отдавать предпочтения количественному сходству перед качественным» (*стр. 389* в основном томе); см. так же **доб. 3о**: «Знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений», тогда как связь этих двух сторон «должна составить ту нить, руководство которой выведет химиков из лабиринта современного, уже значительного,

но еще довольно одностороннего запаса данных». (*Стр. 288* в этом томе). (*Стр. 121*)

⊙ Имеется, по-видимому, в виду то место из ч. 2 изд. 1 «Основ химии», где сказано о соединениях солей кобальта с кристаллизационной водой и аммиаком и об изоморфизме их с аналогичными соединениями солей других металлов. (*Стр. 123*)

К доб. 3l (см. № 28, *стр. 744* в основном томе). Монография написана в июле—сентябре 1884 г.; печаталась в течение 1884—1885 гг. в Вестнике промышленности, в его приложениях (1884 г., сентябрь, стр. 33—48; октябрь, стр. 17—32; 1885 г., февраль, стр. 33—48; март, стр. 49—65; май, стр. 65—80; сентябрь, стр. 81—112), затем она вышла отдельным изданием. В «Списке моих сочинений» о ней сказано: «Статья не кончена, потому что журнал лопнул. В № 148 (1887), в сущности, есть та же тема, но более научного вида. Это задумано было очень хорошо». (Архив, т. I, стр. 97). Сличая данную работу с «Исследованием водных растворов по удельному весу» (**доб. 4l**, чему в т. I Архива соответствует № 148) легко обнаружить почти полное их совпадение. Первые две главы в **доб. 4l** озаглавлены так же, как и обе главы в данной монографии, где гл. 1 датирована июлем 1884 г., а гл. 2 — сентябрем 1884 г. 5 декабря 1885 г. на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества Менделеев сообщил «О выводах своего исследования над удельными весами растворов серной кислоты» (т. IV, стр. 385). Реферат этого сообщения заканчивался так: «Изложение сопровождалось демонстрациею упоминаемых в нем кривых, которые будут помещены в 3-й главе исследования Менделеева «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры». Две главы этого сочинения уже напечатаны (Вестник промышленности, 1884 и 1885 гг.)» (т. IV, стр. 388).

Упомянутая гл. 3 составила гл. 3 «Исследования водных растворов по удельному весу» (см. т. III, стр. 101, «Растворы серной кислоты»).

Приведенные в данном издании тексты, взятые из этой монографии, имеются и в «Исследовании» (см. т. III, стр. 2, 12, 46—48). Лишь последнее большое примечание там опущено. (*Стр. 126*)

⊙ Далее идет текст, опущенный здесь редакцией. В примечании к фразе, что «Сперва преобладает чисто механический взгляд на растворы», Менделеев поясняет: «Механическое представление о природе растворов противополагает их истинным химическим соединениям и ведет свое начало от общего принципа естествознания — все, от движения солнца и звезд до строения организмов, выразить и подчинить механическим принципам, потому что со времен Галилея и Ньютона таково стало главное стремление изучателей природы. Но, будучи совершенно законным, механическое начало понимания растворов в том делает основную ошибку, что противополагает

растворы с настоящими (определенными) химическими соединениями, тогда как и эти последние должны подчиняться механическим же началам и, следовательно должны быть вместе с растворами одинаково обсуждаемы, потому что там и здесь одинаково невидимы составные начала как молекулярно малые». (*Стр. 127*)

К доб. 41 (см. № 31, *стр. 744* в основном томе). Книга, из которой образовано **доб. 41**, состоит из предисловия, датированного октябрем 1887 г., девяти глав, из которых гл. III датирована мартом 1887 г., гл. IV — 15 мая, гл. V — 22 мая, гл. VI — июнем, гл. VII — июлем, гл. VIII и IX — октябрем того же года. В «Списке моих сочинений» по поводу этой книги сказано: «Это одно из исследований, наиболее труда стоившее мне, но оно довольно канительно. Из него отчасти родилась мода, если можно так сказать, на растворы. Мои мысли смолоду были там же, где тут и где теперь — границ нет между этими явлениями и чисто химическими. Рад, что успел их тут сказать довольно четко. И рад, что посвятил матери, которой всем обязан» (Архив, т. I, стр. 75—76). В своих «Биографических заметках о Д. И. Менделеесве» автор записал: «Книга „Исследование водных растворов“ составляет результат большой работы прошлых лет. Тут зависть Оствальда много повлияла, но она сломится». (Архив, т. I, стр. 21).

В данное издание из этой книги включено только несколько извлечений, касающихся периодического закона вообще и его отношения к исследованию водных растворов в частности.

С периодическим законом связан сравнительный анализ изучения данных о растворимости щелочей, кислот и в особенности солей. Можно сказать, что все «Исследование» (доб. 41) представляет собой попытку перекинуть мост от обычных химических соединений через периодический закон к водным растворам (неопределенным соединениям), как это Менделеев предполагал сделать еще в 1871 г. (см. **ст. 7**, *стр. 124* в основном томе). Такой анализ подготовляется уже в гл. I «Исследования», в частности в приведенной таблице растворимости солей по Кремерсу (см. **доб. 41**, стр. 15—16).

В гл. V «Исследования» сопоставляются растворимости LiHO, NaHO и KHO, причем делается попытка найти, лучше сказать, — нащупать зависимость этих свойств от веса или массы их частиц или их удельных объемов (**доб. 41**, стр. 333).

В гл. VI рассмотрение материала ведется так, что за HNO^3 следуют H^3PO^4 и H^3AsO^4, подобно тому как в гр. V периодической системы за N следует P, а за ним As. Сравнительный анализ свойств азотной и фосфорной кислот дает основание сделать вывод, что «в уд. объемах слабых растворов, где скрывается индивидуальность растворенных тел, выступает то общее начало,

по которому становится очевидной зависимость плотностей растворов от частичного или эквивалентного веса» (т. III, стр. 322). Однако и здесь, как и почти повсюду, автор отмечает недостаточность опытных данных для того, чтобы сделать достаточно обоснованное обобщение: «Необходимы многие и разнообразные случаи, чтобы установить сколько-либо общие и твердые начала» (т. III, стр. 323).

Далее H^2SO^3 сопоставляется с H^2SeO^3, причем это сопоставление основывается на том, что S и Se суть аналоги: «Из аналогов сернистой кислоты, для *селенистой* H^2SeO^3 известно» и т. д. (т. III, стр. 330), а вслед за этим приводятся данные для неполных аналогов S — для Cr и W (т. е. для CrO^3 и WO^3 (**доб. 4l**, стр. 375).

Гл. VII «Исследования» начинается с изложения данных о LiCl; за ним следует, как и в типическом ряду периодической системы хлористых соединений (см. **доб. 2i**, *ф. 15*), «*хлористый бериллий* $BeCl^2$ (Be = 9,1)» (т. III, стр. 343). В дополнении автор придерживается принципа расположения солей по возрастанию атомных весов металлов, т. е. того принципа, по которому построена вся периодическая система: «В ряду металлических соединений аммиачные соли по весу металла следует поместить ранее Na, K, Mg и др. . .» (т. III, стр. 344).

Далее за растворами NaCl следуют, как и в периодической системе хлористых соединений (*ф. 15* в основном томе), «растворы *хлористого магния* $MgCl^2$ (Mg = 24)» (т. III, стр. 351), а за ними в той же закономерной последовательности растворы «хлористого алюминия $AlCl^3$» (т. III, стр. 354). То же повторяется и дальше, когда за KCl (см. **доб. 4l**, стр. 403) следуют «растворы хлористого кальция» (т. III, стр. 358), причем приводится «сравнительное изучение растворов $MgCl^2$ и $CaCl^2$» (т. III, стр. 361), т. е. сопоставление, аналогичное сопоставлению NaCl и KCl (см. **доб. 4l**, стр. 408).

Далее сопоставляются между собой хлористые соли щелочноземельных металлов, причем делается вывод, что кривая (парабола), изображающая зависимость среднего удельного веса s от состава p, у «$BaCl^2$ более близка к $SrCl^2$, чем $SrCl^2$ к $CaCl^2$, подобно тому как это мы видели для растворов HJ и HBr сравнительно с HCl» (т. III, стр. 365).

За хлористыми солями полных аналогов из четных рядов гр. II (Ca, Sr, Ba) идут их неполные аналоги из нечетных рядов той же группы (Zn, Cd, Hg), т. е. опять-таки в полном соответствии с периодической системой хлористых соединений (см. *ф. 15* в основном томе). При этом данные о растворах $ZnCl^2$ сопоставляются с хлористыми солями щелочноземельных металлов и делается вывод, что вторая производная s по p, обозначаемая буквой B, «у $ZnCl^2$ более, чем у $MgCl^2$ (B = 0,37) и $CaCl^2$ (B = 0,46), но менее, чем у $SrCl^2$ (B = 0,73) и $BaCl^2$ (B = 0,81), что согласуется с величиной атомных весов элементов или с частичным весом солей» (т. III, стр. 368).

Далее вновь подчеркивается «несовершенство данных» и необходимость «собрать существующую массу материала и дать возможность видеть общую картину отношений и те недостающие частности, разработкой которых можно содействовать уяснению дела» (там же, стр. 369). За раствором $ZnCl^2$ следуют растворы солей его аналогов (см. **доб. 41**, стр. 416—417), а затем растворы солей элементов семейства Fe и примыкающих к ним с двух сторон Mn и Cu (**доб. 41**, стр. 420, 424—426). В качестве общей основы сравнительного анализа растворов хлористых солей всех металлов служит вопрос о «влиянии частичного веса» (см. колонтитулы на стр. 377, 379, 381 в т. III, а также **доб. 41**, стр. 425—427).

В той же последовательности, отвечающей расположению металлов по периодической системе, рассматриваются вслед за их хлористыми солями их бромистые и иодистые соли (см. т. III, стр. 382). Так, например, Менделеев говорит: «Чтобы облегчить обзор отношений бромистых и иодистых соединений Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd, сперва приводятся данные для расширения растворов этих солей, исследованных Кремерсом» (т. III, стр. 388). Такого же рода сопоставления сделаны «для бромистых и иодистых щелочноземельных металлов» (т. III, стр. 397), а затем дается общее сопоставление бромистых и иодистых солей по аналогии с хлористыми (**доб. 41**, стр. 449).

В гл. VIII «Исследования» сравниваются опять в той же последовательности, какая соответствует периодической системе элементов, растворы кислородных солей (см. **доб. 41**, стр. 452). Начинается анализ с солей лития (Li^2SO^4, $LiNO^3$), затем идет «*серноберилловая соль*» (т. III, стр. 404), анализ свойств которой дается сравнительно со свойствами Li^2SO^4 (**доб. 41**, стр. 454). За растворами солей Na идут растворы солей Mg, Al, затем — K, Ca, за ними — Mn, Fe, Co, Ni, Cu (см. **доб. 41**, стр. 486), а за солями Cu следуют соли Zn. Таким образом, здесь соблюдена такая последовательность рассмотрения растворов солей металлов, которая соответствует расположению этих металлов по величине атомного веса (т. е. по горизонтали по периодической системе): Li, Be, . . ., Na, Mg, Al, . . ., K, Ca, . . ., Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Затем, из-за отсутствия эмпирических данных, такое сопоставление солей металлов (по горизонтали) заменяется их сопоставлением по группам (т. е. по вертикали). Сначала рассматриваются соли Rb и Cs, причем делается вывод, что «ds/dp для сернокислых солей Rb и Cs близка к 80, как и для K^2SO^4, и если есть ее возрастание при переходе от K к Rb и Cs, то слабое; оно гораздо явственнее для муравьиных солей и тогда подобно возрастанию ds/dp при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$ и $BaCl^2$» (т. III, стр. 436). Далее автор указывает, что «нам остается рассмотреть соли Sr, Ag, Cd, Ba

и Pb, и немногие существующие сведения мы расположим по группам, а поэтому начнем с солей серебра» (там же).

Таким образом, автор исследует водные растворы щелочей, кислот и солей с позиций периодического закона; сложность физико-химических отношений и недостаточность эмпирических данных не дают ему возможности высказаться более определенно, но общая тенденция в главах V—VIII несомненна; с особой ясностью она обнаруживается в приложенном к книге «Указателе», который начинается со следующего пояснения: «Тела распределены по металлическим элементам. Элементы расположены по величине их атомного веса. Соли минеральных кислот указаны при металлах, а соли органических кислот – при кислотах, которые приведены при углероде» (т. III, стр. 464). Далее следуют разделы указателя (т. III, стр. 464—467):

Водород,	H = 1	*Кобальт,*	Co = 58,5
Литий,	Li = 7	*Никкель,*	Ni = 59
Бериллий,	Be = 9	*Медь,*	Cu = 63
Бор,	B = 11	*Цинк,*	Zn = 65
Углерод,	C = 12	*Мышьяк,*	As = 75
Азот,	N = 14	*Селен,*	Se = 79
Кислород,	O = 16	*Бром,*	Br = 80
Фтор,	F = 19	*Рубидий,*	Rb = 85
Натрий,	Na = 23	*Стронций,*	Sr = 87
Магний,	Mg = 24	*Серебро,*	Ag = 108
Алюминий,	Al = 27	*Кадмий,*	Cd = 112
Фосфор,	P = 31	*Олово,*	Sn = 117
Сера,	S = 32	*Иод,*	J = 127
Хлор,	Cl = 35,5	*Цезий,*	Cs = 133
Калий,	K = 39	*Барий,*	Ba = 137
Кальций,	Ca = 40	*Вольфрам,*	W = 184
Хром,	Cr = 52	*Ртуть,*	Hg = 200
Марганец,	Mn = 55	*Свинец,*	Pb = 208

Отзывы на «Исследование» были напечатаны в «Русской мысли», № 2, отд. III, 1888, стр. 83—86 и в «Русском богатстве», № 10, отд. III, 1888, стр. 216—221. (*Стр. 129*)

К предисловию

К стр. IX. Здесь высказаны мысли, связывающие данную работу с другими, посвященными периодическому закону, в частности со **ст. 7, 13** и **14** и **доб. 2i**. (*Стр. 130*)

К стр. X. Изложенные здесь мысли перекликаются с тем, что сказано в «Основах химии», изд. 1 (**доб. 2b**, *стр. 381* в основном томе) и изд. 8 (**доб. 5h**, *стр. 598*, *600—601* в основном томе) и в **доб. 1h** и **2h**. (*Стр. 130*)

К гл. I

К стр. 15. Изложенный здесь материал имеет прямую связь с периодическим законом, ибо растворимость солей рассмотрена в разрезе ее изменения в связи с заменой, во-первых, металла соли (Li, Na, K или Mg, Zn, Cd) и, во-вторых, кислотного радикала (Cl, Br, J) в соответствии с их принадлежностью к одной и той же естественной группе. Переход от Li к K, от Mg к Cd и от Cl к J соответствует переходу от элементов с меньшими атомными весами к элементам с бо́льшими атомными весами в пределах одной и той же группы периодической системы (с поправкой на типический характер Li). (*Стр. 132*)

К гл. III

К стр. 229. Здесь отмечена связь с законом кратных отношений Дальтона, как это сделано в **ст. 13** и **14**. (*Стр. 134*)

К стр. 233. Практическая проверка и подтверждение периодического закона рассматриваются здесь в разрезе соотношения правды и истины, в плане превращения гипотезы в общепринятую истину (ср. **доб. 4h**, *стр. 589—590*, *593* в основном томе). (*Стр. 134*)

К гл. VI

К стр. 369. Первую производную удельного веса d по p (процентное содержание растворенного вещества в водном растворе по весу) Менделеев обозначает через A, вторую производную — через B. (*Стр. 136*)

К стр. 375. Состав водных растворов автор выражает обычно в молекулярных отношениях соли и растворителя (воды), в данном случае $WO^3 + 201H^2O$. (*Стр. 137*)

К гл. VII

К стр. 416. Сходство или различие растворов солей проявляется в том, выражаются ли их изучаемые свойства (удельные веса) одной или двумя кривыми (параболами). (*Стр. 140*)

К стр. 426. Замечательна идея проверять при помощи данных о растворах солей правильность определения величины атомного веса, в частности у Be (См. **ст. 13**). (*Стр. 143*).

К стр. 449. Ср. выше со **стр. 424—427**. (*Стр. 145*)

К доб. 51. Эта работа является продолжением не только тех, которые в ней названы, в частности сообщения о нитрилах, сделанного в 1867 г. (см. т. VIII, стр. 605—610), но и ряда других исследований, в особенности **доб. 21**, а также **доб. 2m**. С **доб. 21** это доб. связывает одна общая мысль, что между прямыми присоединениями аммиака и воды существует полная аналогия и количественная эквивалентность и имеется соответствие между составом гидратов и водородистых соединений; с **доб. 2m** это доб. связывает идея полимеризации таких веществ, как нитрилы и фосфам. В более глубоком смысле связь между данным доб. и обоими названными выше (**доб. 21** и **2m**) состоит в том, что во всех трех случаях Менделеев пытается при решении вопроса о свойствах, составе и строении сложных химических соединений исходить из периодической системы, в частности из места, которое в ней занимает азот.

Вопрос о том, какое влияние может оказывать азот на предел органических соединений, Менделеев поставил еще в 1861 г. (см. **доб. 4j**). Именно через азот и его соединения наметился у Менделеева переход от рассмотрения органических соединений к изучению с этой стороны соединений неорганических, в которых участвует азот с различной степенью своей атомности (валентности). В течение последующих лет Менделеев не раз обращался к изучению соединений азота, причем в 1870—1871 гг. сделал о своих работах (некоторые из них были выполнены совместно с И. М. Сеченовым) ряд сообщений. Одновременно он занимался и тиосоединениями. Эти работы, проведенные уже после открытия периодического закона, осуществлялись в общем плане выяснения некоторых частных сторон общей закономерности, а именно — тех самых соотношений между высшими кислородными и водородистыми соединениями, о которых говорится и в данном доб.

По поводу этой работы (**доб. 51**) в «Списке моих сочинений» сказано: «Беглая заметка, не лишенная исторического интереса» (Архив, т. I, стр. 99). Кроме ЖРФХО, по тексту которого эта заметка здесь печатается, она была опубликована в переводе на немецкий в Berl. Ber., т. XXIII, 1890, стр. 3464. Она вошла в т. XV, стр. 599—608. (*Стр. 147*)

К стр. 507. Здесь и далее употребляется старинный оборот речи: «над соединениями можно ожидать». (*Стр. 148*)

⊙⊙ В том же примечании сопоставляются N^3H и H^3N с целью выявить эквивалентность между N^2 и H^2; это достигается тем, что соответствующие соединения представляются как $N^2(NH)$ и $H^2(NH)$. (*Стр. 148*)

⊙⊙ В оригинале в этой формуле оказались перепутанными индексы. Здесь это исправлено редакцией. (*Стр. 149*)

К стр. 509. По поводу соответствия между аммиачными и водными

соединениями см. доб 2l и сообщение 5 марта 1870 г., **доб. 2i** (*Стр. 151*)

К стр. 511. В оригинале вместо «пиро-» напечатано «пара-». Здесь эта опечатка исправлена. (*Стр. 153*)

К стр. 515. Здесь имеется в виду то место в «Основах химии», в том числе и из изд. 1, где говорится о фосфаме (см. т. XIV, стр. 592) и вообще о нитрилах и амидах в связи с аналогией между азотом и фосфором. Этот же вопрос рассматривается и в **доб. 2m**, где в самом начале говорится о фосфаме, а также о работах Гладстона и Вихельгауса (об утроении формулы этого соединения). (*Стр. 158*)

К добавлениям M

Как и предыдущий раздел добавлений, **доб. M**, на первый взгляд, представляются весьма далекими от периодического закона. Однако и здесь связь с этим законом раскрывается при ближайшем рассмотрении вопроса, причем указание на нее дано в той же **ст. 7** (см. *стр. 124* в основном томе), как и в предыдущем случае.

Связь между теплоемкостью, полимеризацией и периодическим законом особенно ясно выступила позднее (в конце 70-х — начале 80-х годов), когда шведские химики (Нильсон и Петтерсон) стали «опровергать» справедливость периодического закона на основании определения теплоемкости бериллия и его соединений. Отступление от закона Дюлонга и Пти в данном случае оказалось обусловленным как раз полимеризацией частиц простого вещества. В связи с этим приобрело особое значение для разработки и укрепления в науке периодического закона исследование теплоемкости у легких («типических») элементов, в частности у C. Отклонения от общего закона теплоемкости у этих именно элементов также служили развитию идей, высказанных Менделеевым в связи с разработкой периодического закона (специфические проявления свойств у типических элементов по аналогии с начальными членами гомологических рядов). Лабораторные записи экспериментальных работ, проведенных Менделеевым в 1869—1870 гг., войдут в Научный архив, т. II; они послужат комментариями к **доб. M**.

К доб. 1m (см. № 9, *стр. 741* в основном томе). Это — полный текст сообщения, сделанного на заседании РХО 6 ноября 1869 г. Работа была опубликована в ЖРХО (т. II, вып. 2, 1870, стр. 28—46). В тексте **доб. 1m** указываются стр. по этому изданию.

Статья, составившая **доб. 1m**, своим возникновением обязана периодическому закону и продиктована им. Интерес к теплоемкости простых тел, в частности щелочноземельных металлов, у Менделеева возник в начале 1869 г. На черновом варианте «Опыта системы элементов» (февраль 1869 г.)

записано: «Надо {определить} теплоем{кость} Ca Ba Sr» (см. **ст. 1**, *ф. 1*). Приблизительно в то же время ту же мысль Менделеев высказал в гл. III, вып. 3 «Основ химии» (см. т. XIV, стр. 107). В связи с тем, что летом 1869 г. у Менделеева возникли сомнения в правильности атомного веса урана, он осенью и зимой 1869 г. предпринял попытку определить его теплоемкость (см. **ст. 5** и **6**). В то же время когда проводились соответствующие работы в лаборатории СПб. университета, была, по-видимому, написана и статья о теплоемкости, составившая **доб. 1m**.

Позднее, осенью 1870 г., продолжая начатое в 1869 г. исследование теплоемкости металлов, Менделеев определил теплоемкость Ba, Ce и In (см. **ст. 5** и **6**). Таким образом, этими вопросами он занимался непосредственно более года (с осени 1869 г. до начала зимы 1870 г.).

В «Основах химии» вопросам теплоемкости отведена особая глава (гл. III, вып. 3), которая была написана примерно в феврале 1869 г. Можно предположить, что позднее (осенью или зимой 1869 г.) автор включил в эту главу дополнительные сведения, полученные им в результате более тщательного (теоретического и экспериментального) изучения теплоемкости простых и сложных веществ. Тем самым имеется прямая связь между доб. **1m** и изд. 1 «Основ химии» (ч. 2, гл. III).

Связь, хотя и непрямая, статьи о теплоемкости с периодическим законом заключается в следующем: в статье рассматривается один из физических способов определения истинных атомных весов (т. е. аргумента в функциональном выражении периодического закона); кроме того, в ней, как в основных работах Менделеева, посвященных периодическому закону (**ст. 2** и **7**), проводится различие между понятиями элемента и простого тела (см. также т. XIII, гл. II). В данной статье этот вопрос рассматривается с точки зрения различия в числе атомов, входящих в молекулу простого тела, и их взаимных расстояний внутри этой молекулы.

Статья, составившая это добавление, была прореферирована в русском (**доб. 2i**) и немецком (**доб. 1m**) журналах. Кроме того, краткий ее реферат, составленный В. Рихтером, был помещен в Berichte, т. II, 1869, стр. 662. Отзыв о ней был напечатан в ЖРХО, т. IV, вып. 3, стр. 104 (за подписью Н. Лавров). *(Стр. 159)*

⦾⦾ К словам «Из лаборатории С.-Петербургского университета» сделано примечание от редакции ЖРХО: «Под этим названием будут печататься работы, сделанные в химической и технической лабораториях С.-Петербургского университета. В I и II томах напечатаны работы, сделанные в лаборатории С.-Петербургского университета». (Далее следует перечисление работ Н. Меншуткина, Д. Менделеева, Г. Шмидта, А. Бутлерова и М. Львова, в том числе статьи Менделеева, которые в основном томе этого издания значатся как **ст. 2** и **4**). (*Стр. 159*)

К стр. 28. В прим. *** автор выступает против механистического принципа аддитивности в применении к теплоемкости сложных тел по отношению к теплоемкости их составных частей. Здесь он проводит ту же антимеханистическую линию, как и в отношении к удельным объемам и атомным весам (комментарии см. в Успехах химии, т. XXI, вып. 8, 1952, стр. 969—987).

Особенно сильным аргументом против принципа аддитивности в его применении к теплоемкостям служит изученное Менделеевым явление изменчивости атомной теплоемкости в зависимости а) от числа атомов в молекуле простого тела и б) от расстояний между ними. (*Стр. 159—160*)

К стр. 30. К этому месту статьи сделано примечание, в котором Менделеев приводит элементарное доказательство названной формулы. Ввиду общеизвестности вывода этой формулы редакция сочла возможным указанное примечание опустить (см. т. II, стр. 39). (*Стр. 161*)

К стр. 31. К данному месту статьи следует примечание, в котором подчеркивается приближенность формулы 2/P. Ввиду общеизвестности соответствующего пояснения редакция сочла возможным не приводить его здесь (см. т. II, стр. 40). (*Стр. 161*)

К стр. 36. В оригинале опечатка: вм. $SrCO^3$ напечатано $PrCO^3$. (*Стр. 166*)

К стр. 42. Вскоре после этой работы Менделеев занялся исследованием тиосоединений. На октябрьском заседании РХО «*Д. Менделеев* сообщает о *тионовых* кислотах. Как органические кислоты происходят замещением карбоксилом CO^2H, остатком угольной кислоты, водорода в углеводородах, так тионовые кислоты происходят замещением водорода сульфокислом SO^3H, остатком серной кислоты в сероводородах, общая формула которых $S^n H^2$» (ЖРХО, т. II, вып. 8, 1870, стр. 254). В статье «О тионовых кислотах» (там же, стр. 276—286), датированной 24 сентября 1870 г., Менделеев показал, что между всеми известными кислотами серы существует такое же соотношение, какое замечено между всеми кислотами углерода, причем все они относятся к серной кислоте так, как органические кислоты — к угольной. Аналогии, которые вскрыл в данном случае Менделеев, в конечном счете определяются теми же соотношениями, которые вытекают из периодической системы элементов. (*Стр. 173*)

К реферату от 6 ноября 1869 г. Это — автореферат той же статьи, что и реферат, помещенный в **доб. 2i**, но более подробный и дополненный; он опубликован в Zeitschrift für Chemie, B. VI, 1870, S. 200—205 под заглавием «Über die Berechnung der specifischen Wärme chemischen Verbindungen, von D. Mendeleeff». В отличие от рефератов сообщений, печатавшихся в то время в Berichte (их автором был В. Рихтер), данный реферат написан са-

мим Менделеевым. Это следует из того, что изложение в нем ведется от первого лица: «данные ... совпадают с моею формулою», «я должен заметить» (т. XXV, стр. 232), «вывожу заключение» (т. XXV, стр. 235) и др. Реферат был, по-видимому, написан после сообщения, сделанного в РХО, и после написания основной работы (**доб. 1m**), так как в нем содержатся новые, по сравнению со статьей, материалы, в частности указание на желательность определения теплоемкостей Hg, Zn и др., молекулы которых в газообразном состоянии содержат один атом.

Отзывы на этот реферат напечатаны в Chemisches Zentralblatt, № 20, 1870, S. 305, и № 50, S. 793—797. В данном издании извлечения из этого реферата помещены в переводе Т. Н. Ченцовой.

Реферат вошел в т. XXV, стр. 231—238 (в переводе В. Я. Курбатова). (*Стр. 178*)

К доб. 2m (см. № 14, *стр. 742* в основном томе). Статья написана примерно в ноябре—начале декабря 1871 г. в соответствии с тем планом, который был высказан в **ст. 7** (в примечании, на *стр. 124* в основном томе). В этой статье автор развивает дальше те идеи, которые он выдвинул еще в своей магистерской диссертации, в ее неопубликованной части (см. **доб. 2k**). Как и **доб. 2l**, эта работа написана (по-видимому, под диктовку) переписчиком; авторской правки в ней нет вовсе. На ее оборотной стороне Менделеев записал: «Разные статьи мои еще не публик{ованные}». Рукопись хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ. Впервые она была напечатана в 1953 г. (Научный архив, т. I). (*Стр. 181*)

⊙⊙ Фосфаму приписана формула PNO, тогда как в «Основах химии», изд. 1, вып. 4, фосфамом называется вещество состава PHN^2, а вещество (нитрил), имеющее формулу PNO, называется монофосфамидом (см. т. XIV, стр. 591—592). (См. реферат об азотистоводородной кислоте в **доб. 5l**). (*Стр. 182*)

⊙⊙ Недописанная фамилия «Вин...», принадлежащая какому-то химику, который незадолго до 1871 г. занимался определением веса частицы AgCl, возможно, есть Винклер. В Jahresberichte имеется ссылка на работу Винклера по хлорометрии, опубликованную в Zeitschrift für analytische Chemie, B. X, S. 238. (*Стр. 183*)

⊙⊙ К статье таблицы не приложено. По-видимому, автор предполагал приложить таблицу элементов и их соединений, содержащую данные о их физических свойствах, в частности о температурах кипения и удельных объемах (ср. табл. на *стр. 68* в основном томе, *ф. 12*). В рабочей тетради, которую Менделеев составлял примерно в это же время, приведены данные для сравнительного изучения свойств соединений элементов IV группы си-

стемы (см. Научный архив, т. I, стр. 569). Здесь имеется следующая таблица:

	t° кип.	уд. вес	объем
C^9H^{20} CEt^4	140°	0,74	173°
$SiEt^4$	153°		190°
$EsEt^4$	160°		195°
$SnEt^4$	180°	1,19	200°
$PbEt^4$	200°	1,6	202».

Она показывает, что в пределах IV группы, по мере увеличения атомного веса ее членов, удельные объемы соединений растут; точки же кипения этих соединений также растут, а не падают. Очевидно, что в статье здесь имеется описка: вм. «низшую температуру кипения» надо читать: «более высокую». (*Стр. 186*)

⊙⊙ Под статьей «О теплоемкости» подразумевается **доб. 1m** (*Стр. 187*)

⊙⊙ Здесь какая-то неясность: по расчетам Менделеева (см. Научный архив, т. I, стр. 579) при замене двух хлоров одним кислородом, т. е. при переходе от соединения RCl^2 к соединению RO, удельный объем должен уменьшиться на 43, так как объем $RCl^2 = 54$, а объем $RO = 11$. Но практически получается не так: например, объем $CO^2 = 44$, а объем $CCl^4 = 96$; следовательно в данном случае уменьшение объема при переходе от хлористого соединения к окислу будет равно не 86, а только 52. Напротив, для $SiCl^4$ объем равен 112; поэтому, если принять, что объем $SiO^2 = 22$, то общее уменьшение объема будет равно 90, а если принять $SiO^2 = 27$, то оно будет равно 85, что как раз и соответствует вышеприведенному расчету (*Стр. 187*).

⊙⊙ По-видимому, имеется в виду следующее место из «Органической химии»: «При прочих равных условиях, температуры кипения тем выше, чем больше вес частицы и чем большее сокращение объемов (пара или жидкости) произошло при образовании тела. Оттого: . . . При соединениях (когда происходит значительное сокращение объемов) происходит возвышение температур кипения» (т. VIII, стр. 140, 142). *(Стр. 189)*

⊙⊙ Далее в рукописи следует несколько страниц, посвященных гидратам кремнезема. Поскольку этот текст не имеет прямого отношения к периодическому закону, редакция сочла возможным его здесь опустить. Опущенному тексту соответствуют стр. 684—687 в Научном архиве, т. I (*Стр. 189*)

⊙⊙ Числа, заключенные здесь в парантезы, отсутствуют в рукописи; они взяты из ч. II изд. I «Основ химии» (см. т. XIV, стр. 717 и 741). Для удельного веса кварца Менделеев там указывает число 2,6; для полевого шпата — 2,5; для опала — 2,2; для альбита — 2,6. Отсюда удельный объем для альбита

получается равным 201,8 и для полевого шпата (исходя из той степени полимеризации SiO^2, которая имеется в опале) — равным 225. Следовательно, если принять, что полевой шпат образовался посредством кварца, то должно было бы произойти расширение с удельного объема 199,3 до 222,7; если же принять, что он образовался посредством опала, то тогда удельный объем остался бы равным 201,8. (*Стр. 190*)

⊙⊙ Работа Баранова не обнаружена в ЖРХО за 1869—1871 гг. (этот журнал Менделеев называл иногда «Химическим журналом»). Не обнаружена она и в немецких химических журналах за 1870 г. Как покасала Р. В. Кривокорытова, Менделеев, по-видимому, имел здесь в виду работу русского ботаника И. Г. Борщова (одного из первых ученых, занимавшихся изучением коллоидов). Статья Борщова «О свойствах и частичном строении некоторых коллоидных веществ» действительно была опубликована в ЖРХО, но не в 1870, а в 1869 г. (т. I, вып. 6 и 7, стр. 194—212). Незадолго перед ее публикацией, 8 мая 1869 г., Борщов сделал сообщение о своей работе на заседании РХО. Реферат этого сообщения напечатан в вып. 4 и 5 журнала за тот же год. Он гласит:

[97] «*И. Борщов* (проф. университета св. Владимира в Киеве) сообщил *о свойствах* и *частичном строении коллоидных* веществ. Б{орщов} приходит к заключению, что все коллоидные тела не представляют и не могут представлять явлений настоящего растворения и что все так называемые растворы коллоидных тел — только более или менее подвижные, полужидкие массы с крайне изменчивым содержанием воды. Что касается до частичного строения коллоидов, то 1) вес и величина частиц коллоидов представляются кратными веса и величины их, выражаемой формулами, и что каждая частица представляется агрегатом химически однородных, меньших; 2) несмотря на аморфность коллоидов, форма их сложных частиц должна быть кристаллическою; 3) между величиною частиц различных коллоидов и скоростями их диффузии существует определенное отношение, именно обратное».

Уже из этого реферата следует, что, опираясь на сообщение Борщова, Менделеев мог непосредственно связать образование и строение коллоидов с темой своей работы о полимеризации неорганических веществ.

В самой статье Борщов неоднократно излагает взгляды Грема и вместе с тем высказывает свои собственные воззрения на коллоиды, подкрепляя их фактическими данными; по-видимому, это и дало Менделееву основание отметить развитие автором положений Грема. Хотя полное название работы Борщова гласит «О свойствах и частичном строении некоторых коллоидных веществ, участвующих в образовании растительных и животных организмов», автор все же не ограничивается рассмотрением одних лишь органических

коллоидов и, наряду с ними, обращается и к неорганическим коллоидам, что прямо касалось темы статьи Менделеева (**доб. 2m**).

Основная идея работы Борщова, высказанная еще Гремом, стоит в прямой связи с указанной статьей Менделеева; она сводится к признанию, что коллоиды обладают большим частичным (молекулярным) весом и большим частичным объемом, отличаясь этим от кристаллоидов. Автор пишет:

[201] «Уже Грем, рассматривая некоторые, отличающиеся большею прочностью соединения органических и минеральных *коллоидов* (арабиновой кислоты, клея, кремниевой кислоты) с *кристаллоидами*, приходит к тому заключению, что настоящий вес частиц коллоидов должен быть в несколько раз более веса, выражаемого их простейшею формулою. На этом основании он далее высказывает предположение. что частица коллоидных веществ должна представляться *сложною*, состоять из сочетания (однородных по составу) меньших, быть может, кристаллических частиц и что именно эта *сложность* частиц, вероятно, и определяет *коллоидный* характер тел.

[202] Вычисление действительно показывает, что настоящий вес частицы арабиновой кислоты должен быть приблизительно в *10 раз* более веса ее, выражаемого формулой $C_6H_{10}O_3$; вес частицы клея почти в *22 раза* более веса, соответствующего формуле Гёнта. $C_6H_{10}N_2O_2$; вес частицы коллоидной кремниевой кислоты приблизительно в *36 раз* более веса ее, выражаемого формулой SiO_2. Каждая самостоятельная частица арабиновой кислоты, клея, коллоидного кремнезема должна, следовательно, представлять сочетание 10, 22, 36 меньших частиц, однородных по химическому составу, в данном случае реагирующих нераздельно и, вероятно, в основе обладающих всеми физическими свойствами частиц настоящих *кристаллоидов*. Но каждая из таких, входящих в сочетание *меньших* частиц, имеет, помимо веса, еще и соответствующую величину. А из этого следует, что величина и вес *сложной*, *сочетанной* частицы будет зависеть: 1) от веса и величины *меньших* частиц, ее составляющих, и 2) от количества их, вступающего в сочетание».

Исключительно важна мысль автора о переходах коллоидных веществ в кристаллическое состояние. Эту мысль особенно поддержал Менделеев, который во всех своих работах всегда подчеркивал отсутствие резких, непереходимых граней в природе, в частности — между различными видами и формами веществ и их состояний, и о наличии между ними взаимных переходов.

Раскрывая общность между коллоидами и кристаллоидами, Борщов вместе с тем отвергает попытки их полного отождествления в духе механицизма. Например, по поводу присоединения безводным коллоидом частиц H_2O он пишет:

[199] «Я не позволил себе назвать этих непрочных соединений коллоидов с водою *гидратами*, так как гидраты в химии имеют определенное значение.

Грем полагает, что вода, поглощаемая *коллоидами*, соответствует кристаллизационной воде *кристаллоидов*. Это едва ли может быть допущено, так как связь кристаллизационной воды с химическими группами в кристаллах обусловливается, хоть и в слабой степени, химическим сродством. О связи *коллоидов* с водою нельзя этого сказать. Здесь связь эта имеет более чисто физический характер. Вода удерживается как бы капиллярным притяжением частиц *коллоида*».

В предыдущих выдержках из статьи Борщова опущены многочисленные подстрочные примечания автора. (*Стр. 191*)

⊙⊙ Интерес к «жулиновскому хлористому углероду» Менделеев проявил еще в «Органической химии», где он считал его имеющим состав C^2Cl^2, с точкой кип. 180°. (*Стр. 193*)

К добавлениям N

Приведенные здесь выдержки из литографированных изданий лекционных курсов Менделеева по химии (1867—1871 гг.) и рукописные планы его публичных лекций (1869—1871 гг.) представляют большой интерес для выяснения того, как создавались «Основы химии», а в связи с этим, как подготовлялось и протекало открытие периодического закона. Лекции более поздних лет свидетельствуют о том, как осуществлялась переделка «Основ химии» в ходе переизданий этой книги и, соответственно, как шла дальнейшая разработка периодического закона Менделеевым.

Все литографированные лекции по тогдашним правилам подписывались читавшим их лицом, так что подпись проф. Д. И. Менделеева стоит на каждом их листе (= 16 стр.). Однако, по свидетельству самого Менделеева, он их подписывал, не читая. Поэтому в тексте лекций имеются неисправленные описки и неточные записки. В данном томе они выправлены редакцией. Тексты некоторых литографированных изданий, хранящихся в Музее-архиве при ЛГУ, содержат частичную авторскую правку, что облегчило выправление описок и неточностей в лекциях.

Несколько особняком стоят публичные чтения о спиритизме и статья «О происхождении нефти», извлечение из которых также включено в это добавление (см. доб. 4п). (*Стр. 195*)

К доб. 1п (см. № 7, *стр. 741* в основном томе). Эти лекции в неполном виде были обнаружены в библиотеке бывших Высших женских курсов (Ленинград); они были переплетены в одном томе с другими лекциями, в частности с «Лекциями по земледельческой химии» (1880/81 г). Судя по их содержанию, можно заметить, что они читались в 1867/68 г., вероятнее всего, в СПб. университете, где Менделеев занял кафедру химии в октябре

1867 г. В связи с этим лекции можно рассматривать как подготовительную работу к написанию первых глав «Основ химии» (изд. 1). В томы личной библиотеки Менделеева они не были вплетены и в «Списке моих сочинений» не значатся. Их оригинал хранится ныне в Музее-архиве Менделеева. Впервые были опубликованы в 1949 г. (т. XV).

Сохранилось из всего курса лишь 16 лекций (последняя не полностью). Одна из них заканчивается указанием на то, что «химические движения связаны с физическими и механическими» (т. XV, стр. 375); в лекции, посвященной растворам, говорится, что, хотя между неопределенными и определенными химическими соединениями существует различие, однако оно «не абсолютное, а только относительное» (т. XV, стр. 395); она заканчивается выводом, что «в твердом состоянии кристаллы эти (соды. — *Ред.*), как в расплавленном, обладают всеми свойствами растворов, т. е. неопределенных химических соединений» (т. XV, стр. 396); в лекции, посвященной воздуху, высказывается мысль, нашедшая позднее отражение в ряде работ Менделеева вплоть до **доб. 3g**: «Все небесное пространство наполнено некоторой чрезвычайно редкой атмосферой, называемой эфиром, который есть не что иное, как рассеянные частицы газа, не подвергнувшиеся притяжению планеты или небесных светил... Присутствие эфира в небесных светилах доказывается замедлением в движении их, что было особенно точно доказано для комет» (т. XV, стр. 432). (*Стр. 195*)

⊙⊙ **К списку элементов** (в лекции V). Этот список составлен в алфавитном порядке латинских названий элементов; он воспроизводится в вып. 1 «Основ химии» (стр. 69—73). Но там не приведены значения атомных весов, здесь же они указаны; при этом значения некоторых атомных весов оказываются вдвое и даже втрое меньше истинных (Al = 13,5, Be = 4,7, Ca = 20, Ce = 46, Cd = 56, Di = Er = 47,5, In = 37, Ir = 99, La = 46,4, Mo = 48, Os = 99,6, Pd = 53,3, Rh = Ru = 52,2, Ta = 103,3, Th = 59,6, U = 60, W = 92). Когда в феврале 1869 г. Менделеев приступил к составлению системы элементов, он удвоил все эти значения и лишь в случае Ca записал в одном месте его старое значение (Ca = 20) вместе с Ba = 68 и Sr = 43, но затем зачеркнул эти числа, заменив их истинными атомными весами (см. **ст. 1**, *ф. 1*). (*Стр. 199*)

К доб. 2п. Литографированное издание этих лекций (неполных) обнаружено в Государственной публичной библиотеке им. М. Е. Салтыкова-Щедрина в Ленинграде: «Лекции органической химии, читанные Д. И. Менделеевым в Технологическом институте. Углеродистые водороды». «Издал М. Матюкевич, 1868. Их нет в личной библиотеке Менделеева, и они не упомянуты в «Списке моих сочинений». Лекции эти вошли в т. XXV (стр. 333—

398). Они разбиты не на отдельные лекции, как это иногда делается с лекциями Менделеева, изданными литографическим способом, а на отдельные тематические разделы: небольшое введение; углеродистые водороды; предельные углеводороды C^nH^{2n+2}; металлоорганические соединения; непредельные углеродистые водороды; ряд ацетилена; ряд C^nH^{2n-4}; ароматический ряд C^nH^{2n-6}. По-видимому, это было лишь начало целого курса, ибо сохранившиеся лекции кончались указанием на то, что «этим мы закончим об углеродистых водородах и перейдем к *спиртам*, причем будем следовать подобному же порядку» (т. XXV, стр. 398).

Хотя Менделеев ушел из профессуры Технологического института еще в декабре 1866 г., однако некоторое время (до 1872 г.) он продолжал в нем чтение лекций; это могло быть связано с тем, что как раз в 1868 г. он писал главы, посвященные углероду и углеродистым соединениям, в том числе и углеводородам для своих «Основ химии» (см. ч. 1, гл. XVI). Главным вопросом и в этих лекциях и в соответствующих главах «Основ химии» было стремление противопоставить ставшему уже господствующим среди органиков теоретическому представлению об атомности эмпирическое (или, как его называл Менделеев, — реальное) понятие предела. При этом свою теорию пределов (см. **доб. 4j** и **4k**), которая первоначально была выдвинута лишь для *органических* соединений, Менделеев стремится распространить теперь и на *неорганические*. В этой связи он особое внимание уделяет металлоорганическим соединениям, которые представляют собой как бы естественный мост, переброшенный между обоими классами химических веществ. Между тем учение об атомности в том виде, как оно развивалось в 60-х годах, было ограничено лишь областью органической химии и базировалось на признании, что атомность $C = 4$, $H = 1$, $O = 2$, $N = 3$. Поскольку перед Менделеевым к концу 60-х годов все настойчивее возникала задача — охватить единой системой *все* элементы, он, естественно, должен был опираться на такие представления, которые охватывали бы все вообще классы химических веществ, а не только одни соединения углерода. Вот почему от первой статьи о пределах (1861 г.) (доб. **4j**) идет прямая линия через лекции по органической химии (1868 г.) (**доб. 2n**) и соответствующие главы «Основ химии» (1868 г.) к статье «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов» (1869 г.) (**ст.** 4), в которой Менделеев впервые связал с периодическим законом общее свойство кислородных, а затем и водородных соединений *всех* элементов достигать точно установленного предела.

Лекции (**доб.** 2n) интересны и в том отношении, что в них Менделеев показывает себя отнюдь не противником, а скорее сторонником того теоретического истолкования наблюдаемых фактов в органической химии, которые дает теория химического строения Бутлерова. В лекциях (**доб. 2n**) металлоорганическим соединениям выделен особый раздел, где показано,

во-первых, что As дает соединения, подобные азоту (нашатыреобразные), a Sb — подобные мышьяку. Таким образом, здесь намечается естественная группа N, As, Sb; во-вторых, устанавливается не только связь между органическими соединениями Sn и Si, подобными соединениям C, но соединение Si рассматривается как *промежуточное* между аналогичными соединениями C и Sn. Таким образом, здесь намечается естественная группа C, Si и Sn. Все это имеет прямое отношение к составлению «Опыта системы элементов» (см. **ст. 1**, *ф. 1*), где перечисленные элементы берутся как члены названных групп. (*Стр. 202*)

К доб. 3п (см. № 11, *стр. 741* в основном томе). Литографированное издание этих лекций (неполное) было обнаружено в Музее-архиве Менделеева, где оно хранится теперь. Титульного листа и конца лекции не сохранилось. Лекции читались, по всей вероятности, зимой 1870/71 г. Впервые напечатаны в 1953 г. (Научный архив, т I).

Всего сохранилось девять лекций (последняя не полностью).

Наибольший интерес для истории разработки периодического закона представляют лекции 1 и 9, в которых отразились труды Менделеева, проведенные в 1869—1871 гг. Стр. 1 и 2, содержащие начало лекции 1, сильно повреждены. Лекция 1 посвящена системе элементов и атомным объемам; она связана с содержанием **ст. 3** и доб. **2j** и **2k**; лекция 2 освещает попытки определить объемы элементов в соединениях и опровергает так называемый закон равноостаточности, который предполагается при этих попытках; в лекции 3 дается дальнейшая критика названного «закона» и выясняется вопрос о температуре, при которой следует определять объемы сравниваемых веществ; лекция 4 посвящена оценке выводов из работ Коппа, Буффа и Клерка для органических веществ, причем автор касается объемов сходственных элементов; лекция 5 — влиянию полимерии и метамерии на удельные объемы; лекция 6 — влиянию гомологии на удельные объемы; лекция 7 — удельным объемам предельных углеводородов и их производных; лекция 8 — влиянию реакций замещения на удельные объемы, в связи с чем рассматривается кривая атомных объемов элементов, расположенных по величине атомного веса; лекция 9 — естественной системе элементов; она связана со **ст. 5** и **6** и вып. 4 «Основ химии» (см. **доб. 1a, 2b** и **3b**), где речь идет о той же системе.

Лекции составлялись с описками (см. *ф. 22* и *25*); например, латинская буква g записывается как q в символах Mg и Ag; буква u то как k, то как n в символах Cu и Au; U как H, Ru как Rn. (*Стр. 207*)

К таблицам на *ф. 22*: 1) «Таблица элементов по атомным весам». Она была составлена, по всей видимости, осенью 1870 г. (в сентябре—октябре, во всяком случае не позднее середины ноября), ибо таблица, соответствую-

щая более совершенной форме «Естественной системы элементов», датирована 17 ноября 1870 г. (см. **ст.** 5). Таблица на *ф. 22* в **доб. 3п** замечательна тем, что она представляет собой первый из известных (в данном случае — оглашенный Менделеевым на лекциях) вариант системы элементов, где индию приписан уже измененный атомный вес (In = 113, вместо прежнего In = 75,6) и соответственно этому ему отведено место в группе B и Al (в большом периоде между Cd и Sn), т. е. то место, которое первоначально занимал U = 116 (см. **ст.** 1 и 2) и которое затем долгое время оставалось свободным (см. **ст.** 3 и 4). Кроме того, изменены атомные веса у Ce, Th и U (хотя новые их значения в табл. и не приведены), в соответствии с чем Ce поставлен в группу Fe и Pt (после Ba = 137), Th — в группу O и S (после Bi = 210), а U в группу Cr и Mo (после Th в самом конце системы). По поводу возможности помещения Ce (с его аналогами) в группу семейств Fe, Pd и Pt Менделеев писал в **ст. 3** (*стр. 34* в основном томе) и **ст. 4** (там же, *стр. 57*). При подготовке таблицы элементов для **ст.** 5 Менделеев сначала включил Ce и его аналоги в гр. VIII (см. там же, *ф. 12* на *стр. 68*), поставив одновременно Ce в гр. IV. Затем он снял Ce из гр. VIII, оставив в ней лишь его аналоги (см. **ст.** 5, там же, табл. на *стр. 66—67*). Можно предположить, что таблица на *ф. 22* была составлена примерно в то же время, когда составлялись первые черновые, подготовительные варианты будущей «Естественной системы элементов» (см. Научный архив, т. I, стр. 104—109). Кстати: в таблице, приведенной в **доб.** 3п (*ф. 22*), отсутствует еще нумерация групп и периодов (или рядов), тогда как в упомянутых черновых вариантах такая нумерация (хотя и неполная) уже постепенно вводится.

Рассматриваемая таблица представляет собой единственный в своем роде вариант длинной таблицы вертикального типа, когда малые периоды ставятся не один под другим и не просто один рядом с другим, но так, что под вторым малым периодом (Na—Cl) ставится внизу начало первого большого периода (K—Ni), а конец его (Cu—Br) ставится вверху, рядом с малыми периодами. В результате образуются строчки (группы): 1-я — H, Li, Na, Ag, —, Au; 2-я — Be, Mg, Zn, Cd, —, Hg и т. д.

Наибольшее сходство таблица на *ф. 22* имеет с таблицей элементов, составленной Менделеевым осенью 1870 г. и приведенной на *ф. 23*.

Разница лишь в том, что здесь элементы первого большого периода (Ti—Ni) поставлены сверху, а не снизу под K и Ca, элементы второго (Zr—Rh) и третьего больших периодов (?180 — Os) тоже сверху, а не снизу под Rb и Sr и соответственно под Cs и Ba. Кроме того, в таблице на *ф. 23* H = 1 стоит несколько особняком, но не в одной группе с Li и Na. Имеются и другие различия в обеих этих таблицах.

В таблице на *ф. 22* в одну группу с Mn поставлен рутений (Ru). Это — остаток первоначальной попытки образовать ряд (подгруппу) Mn = 55,

Rh = 104,4, Pt = 197,4; (см. **ст. 1** и **2**, *стр. 9* и *23* в основном томе). В **ст. 3** и 4 этого уже не делается, равно как и в **ст.** 5 и 6. Но в примечании к **ст. 7** (*стр. 157* в основном томе) вновь указывается, что возможными аналогами Mn окажутся Ru и Os, которые займут соответственные места в гр. VII системы элементов. На *ф. 23* видно, что Менделеев первоначально записал Rh в одну подгруппу с Mn, но затем вычеркнул его и перенес ниже, поставив между Ni и Os. В оригинале таблицы (*ф. 22*) имеются дефекты и повреждения, вследствие чего цифры атомного веса экаалюминия (68) получились не полностью, а цифры атомного веса экасилиция (72) отсутствуют вовсе.

2) «Таблица элементов с их удельными объемами». Она содержит в основном те же данные, как и приведенные в **ст.** 3. В таблице на *ф. 18* (см. **доб. 2k**), составленной летом 1869 г., Менделеев свел проведенные им заново данные для атомных объемов элементов; они почти полностью вошли в таблицу, составленную осенью 1870 г. (*ф. 22*), включая предположительно вычисленные данные для N, O и F. Спустя некоторое время, но, по-видимому, не позднее середины ноября 1870 г., Менделеев составил новую табличку атомных объемов, назвав ее «Объемы металлов» (*ф. 24*); в этой последней, по сравнению с предыдущими таблицами (см. *ф. 18* и *22*), сделаны следующие изменения и добавления: во-первых, изменены значения для N (8?! вместо 10,0), для O (?11 — 12? вместо 13, 0) и для F (12 вместо 15); во-вторых, для H принят объем, равный 1, вместо 5,5 (*ф. 18*); в-третьих, дополнительно вычислены значения для V (9,1), Y (27), Zr (22), In (15,5), Cs (60), La (30), Ce (25), Th (30), U (13,0), а также членов семейств гр. VIII; в-четвертых, определены предположительные объемы для трех предсказанных, но еще не открытых элементов (15; 11,5; 27). (*Стр. 211*, *213* и *215*)

К таблице на *ф. 25*. Она почти в точности соответствует «Естественной системе элементов» (см. **доб. 1а** и табл. в **ст.** 5 и 6). Среди черновых и подготовительных набросков естественной системы элементов один (см. *ф. 26*) наиболее приближается к данной таблице. В нем, так же, как и на *ф. 25*, отсутствует H, а перед Ce поставлен La и (вычеркнутый затем) Di. По ряду признаков можно заключить, что таблица на *ф. 25* составлена в начале 1871 г., а на *ф. 26* — примерно в ноябре 1870 г.

По поводу пометок, сделанных на таблице (*ф. 26*), см. доп. комментарии к **ст. 15** в данном томе. (*Стр. 218* и *221*)

К доб. 4п. Здесь объединены, во-первых, рукописные программы публичных лекций, которые Менделеев составлял в течение трех лет (с апреля 1869 по сентябрь 1872 г.), и, во-вторых, извлечения из двух опубликованных работ 1876 г. (о спиритизме и происхождении нефти), в которых высказываются мысли, перекликающиеся с указанными публичными лекциями. Хотя

в этих планах и фрагментах прямо не говорится о периодическом законе однако все содержащиеся в них идеи так или иначе связаны с работами Менделеева над этим законом. Это касается как общетеоретических и философских положений, высказанных особенно подробно в планах публичных лекций, составленных осенью 1871 г., так и специально химических и геохимических положений, изложенных главным образом в программе публичной лекции, читанной в январе 1871 г., и в отрывке из работы о происхождении нефти.

В томах личной библиотеки Менделеева соответствующие лекции отсутствуют и в «Списке моих сочинений» они не упомянуты. Впервые они были опубликованы в Научном архиве, т. I, стр. 71 и 622—624. (*Стр. 223*)

К программе 1869/70 г. Программа составлена уже после выхода в свет «Опыта системы элементов» (**ст.** 1) и второй части «Основ химии» (**доб. 3о**), а также после завершения первой статьи о периодическом законе (**ст. 2**) и ее сообщения на заседании РХО (**доб. 1i**). Программа хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ; в томах личной библиотеки Менделеева она отсутствует и в «Списке моих сочинений» не упоминается. Впервые она была напечатана в Научном архиве. т. I, стр. 71.

Первая часть программы (первые шесть абзацев) излагают содержание вып. 1 и 2 «Основ химии» и, соответственно, лекций Менделеева 1867/68 г. (**доб. 1п**). Характерно, что первые четыре элемента перечисляются здесь, как и в ч. 1 «Основ химии», в порядке значения их атомности: H (1), C (2), N (3), C (4). Затем в том же порядке следуют другие неметаллы (металлоиды), причем, как и в случае азота, учитывается их атомность (валентность) в их водородистых соединениях: Cl и его аналогов (1), S (2) P (3), Si (4). Из числа этих элементов в ч. 1 «Основ химии» изложены только галоиды, после чего Менделеев в вып. 3 перешел к изложению металлов в том же порядке — от одноатомных (щелочных металлов) к двуатомным и т. д. Оставшиеся после галоидов неметаллы (S, P и Si с их аналогами) Менделеев изложил в вып. 4 своей книги, причем в такой именно последовательности: S (2), P (3), Si (4), добавив после фосфора еще B (3).

Что касается металлов, то в программе 1869/70 г. они изложены в восьмом абзаце в том же порядке возрастания атомности Na (1), Ca и Zn (2), Cu (1 и 2), Fe (2 и 3), Pb и Sn (4). Первые пять из них составляют главное содержание вып. 3 «Основ химии», последние два вошли в вып. 4.

Особый интерес представляют последние два абзаца программы, поскольку в них содержится указание, во-первых, на то, что Менделеев рассчитывал в самом конце курса коснуться вопроса о природе элементов, что, очевидно, предполагало изложение только что открытого им периодического

закона, согласно которому природа элементов определяется их массою, т. е. атомным весом (**ст. 2**, *стр. 17*, *21* и *31* в основном томе и **доб. 3b**, там же, *стр. 384*); во-вторых, вопрос об отношении свойств к составу Менделеев осветил в конце вып. 4 «Основ химии» (**доб. 3b**, там же, *стр. 384*); в-третьих, описание каждого элемента, выбранного в качестве представителя данной естественной группы, в «Основах химии», начиная с хлора, сопровождается характеристикой веществ, сходных с ним (его аналогов). Таким образом, и этот пункт программы выдерживается в «Основах химии». В целом программа 1869/70 г. представляет интерес как своего рода краткий очерк содержания всей книги «Основы химии». (*Стр. 223*)

К программе лекции по геохимии 18 января 1871 г. План этой лекции обнаружен в Центральном государственном историческом архиве в Москве, в делах III Отделения, куда он был представлен для контроля (ЦГИАМ, III О, 3 эксп., д. 9, 1871, л. 19). Он был составлен тогда, когда заканчивалась работа над последним выпуском «Основ химии». В этой лекции излагаются основные идеи геохимии, в частности развиваются положения, сформулированные в п. 4 выводов из **ст. 2**. В более широком смысле эта лекция продолжает ту линию работ Менделеева, которая сложилась у него еще при написании его первой диссертации об изоморфизме, так как в этом исследовании нашли свое отражение многочисленные факты и обобщения геохимии, например касающиеся совместного нахождения в природе химически сходных элементов или их соединений (кислородных, сернистых, углекислых, сернокислых и т. п.).

На *ф. 27* изображена таблица (она была составлена примерно в то же время, когда читалась лекция по геохимии); в ней Менделеев выделил своеобразное «поле-блок» в системе элементов, заключив его в рамку. Составление такого рода «полей-блоков» — одна из важнейших задач современной геохимии, которая развилась, как это особенно ярко показал А. Е. Ферсман, на основе применения периодического закона к области геохимических явлений.

Комментарием к данной лекции может служить статья «Периодический закон Д. И. Менделеева и геохимия» (сб. «Очерки по истории геологических знаний», вып. 4, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 3—41). (*Стр. 224* и *225*)

К программе 1871 г. Программы четырех публичных лекций по общим вопросам химии тематически представляют нечто целое и являются продолжением одна другой; они записаны в рабочем дневнике Менделеева, титульный лист которого изображен на *ф. 28*, и занимают стр. 37, 39, 42 и 48 этого дневника. Поскольку на стр. 36 дневника стоит дата 23 сентября 1871 г., а на стр. 49 — 5 ноября 1871 г., можно предположить, что все четыре лекции были составлены между концом сентября и началом ноября

1871 г., т. е. уже после выхода в свет последней части «Основ химии» и после отсылки в Германию **ст. 7.**

В первой программе Менделеев подчеркивает, что «сила веса» представляет одно из важнейших философских положений естествознания в его противопоставлении идеализму. Этим он философски развивает свои основные идеи, выдвинутые в первой статье, посвященной периодическому закону (**ст. 2**, *стр. 17*, *21* и *31* основного тома).

Во второй программе имеется пропуск. В оригинале после слов «в горы» стоит ссылка на какой-то литературный источник: «(песн... стр. 160)». Лекция посвящена положению о вечности движения. Под «двумя крайностями» подразумеваются, по-видимому, теология, с одной стороны, вульгарный материализм — с другой. Преодолением этих двух философских крайностей («выходом из них») служит, по Менделееву, естествознание.

В третьей программе раскрывается процесс научного познания, его логика. Под «подбором» в химическом движении автор имеет, очевидно, в виду избирательное сродство. Идея, что механика и астрономия и вообще науки, пользующиеся математическим методом, представляют собою высшую ступень научного познания, повторяется и развивается далее в двух Лондонских чтениях (см. **ст. 13** и **доб. 1h**).

В четвертой лекции (так же как и в конце предыдущей) указывается, что симпатия (ср. «подбор») и симметрия, наряду с движением, являются основными понятиями философии естествознания. В вып. 2 «Основ химии», т. е. в 1868—1869 гг. (см. гл. XVI), делается попытка объяснить «законом симметрии» строение углеродистых соединений, причем расположение атомов в молекуле уподобляется симметричному расположению плоскостей в кристаллах. Выражение «сперва двинули землю» означает ссылку на гелиоцентрическую систему Коперника. (*Стр. 224—228*)

Комментарием к этим программам может служить раздел VIII книги: Б. М. Кедров. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону, Изд. АН СССР, 1959.

К программе 1872 г. Запись плана хранится в Музее-архиве Менделеева при ЛГУ в виде вклейки в т. 1009 личной библиотеки Менделеева (ч. 1 изд. 1 «Основ химии»). В «Списке моих сочинений» эти лекции не упомянуты. План их опубликован в т. XIII, стр. 843. Очевидно, это лишь начало записи программы курса публичных лекций по химии, который читался в 1872/73 г.; от него сохранился план лишь первых двух лекций, что соответствует содержанию первых глав «Основ химии». К моменту составления плана подготовка к печати ч. 1 изд. 2 «Основ химии» была уже закончена (предисловие к нему датировано августом 1872 г.). (*Стр. 228*)

К чтениям 1876 г. (см. № 20, *стр. 742* в основном томе). «Чтения о спиритизме» были прочитаны после окончания работы комиссии Физического

общества, учрежденной в 1875 г. для рассмотрения медиумических явлений. Они были опубликованы в книге «Материалы для суждения о спиритизме». Издание Д. Менделеева, СПб., тип. «Общественная польза», 1876, стр. 321—382. Извлечение сделано из первого чтения (24 апреля 1876 г.). Отводя ложное обвинение в адрес материалистов-естественников в отрицании ими гипотез, Менделеев в качестве аргумента, приводит признание ими неразрывности материи и движения, немыслимости представления о полной неподвижности малейшей частицы материи. Эта глубоко правильная мысль высказывалась Менделеевым и раньше, в публичных лекциях осени 1871 г. (**доб. 4п**; см. Научный архив, т. I, стр. 622—624), и позднее, в статьях и докладах (**ст. 13** и **доб. 1h**) и в изд. 8 «Основ химии» (**доб. 5h**, *стр. 600—602* в основном томе), причем в тех же почти выражениях, как и в этих чтениях. По поводу «Материалов для суждения о спиритизме» см. Архив, т. I, стр. 74—75. (*Стр. 229*)

Гипотеза неорганического происхождения нефти разработана Менделеевым в связи с его общими геохимическими воззрениями, которые были выдвинуты, в частности, в **ст. 2** и развиты далее в лекции от 18 января 1871 г. (см. выше, *стр. 224* настоящего тома).

Приведенные здесь извлечения соответствуют стр. 238—239 в т. X. В квадратные скобки заключены слова, не вошедшие в последующее издание этой работы. (*Стр. 230*)

К доб. 5п (см. № 17, *стр. 742* в основном томе). Издание (1875 г.) этих лекций хранится в Музее-архиве Менделеева. В «Списке моих сочинений» о них сказано: «Хотя моя надпись есть на листах, но я не читал их, а сделал подпись, потому что она требовалась для цензурных формальностей» (Архив, т. I, стр. 96). Там же указано, что этот курс читался в 1873/74 г. в СПб. университете и что лекции «составлял, кажется, Крупский». Лекции впервые опубликованы в 1937 г. (т. IV).

Литографированный курс подразделен не на отдельные лекции, а на тематические разделы, подобно **доб. 2п**. Он посвящен растворам и состоит из следующих частей: небольшое введение; растворы; растворы газов; растворы твердых тел (из этого раздела в **доб. 5п** взято несколько фрагментов для данной книги); теория растворов (отсюда в **доб. 5п** также взято два фрагмента).

В этих лекциях проводится мысль, что в растворах содержатся определенные соединения. В разделе «Растворы твердых тел» имеется сначала в виду сообщение о криогидрате поваренной соли (**доб. 1t**, реф. 1868 г.). В следующем (1875) году Менделеев вновь вернется к этому вопросу (см. реф. 1875 г. в **доб. 1t**). Затем в лекциях излагается идея, что максимум сжатия раствора спирта в воде соответствует пайному отношению, т. е. определен-

ному соединению, как это доказывалось в докторской диссертации Менделеева (**доб. 11**).

В разделе «Теория растворов» развиваются общие взгляды на взаимосвязь и взаимопереходы физических и химических процессов, а в соответствии с этим — на растворы как на определенные соединения. Лекции читались сразу же после выхода в свет изд. 2 «Основ химии» (*Стр. 232*)

⊙⊙ Доссиос считал растворение результатом чисто физических сил и все силы вообще резко разделял на физические и химические. *(Стр. 233)*

К доб. 6п (см. № 29, *стр. 744* в основном тексте). Издание этих лекций хранится в Музее-архиве Менделеева. В «Списке моих сочинений» о них сказано: «Читал опять, когда умер Бутлеров. Какова запись — не знаю, но хотел быть популярным» (Архив, т. I, стр. 97). Лекции впервые опубликованы в 1949 г. (т. XV).

Весь курс состоит из 15 лекций. Фактически он распадается на три части.

I. *Первые пять лекций* и *начало шестой* посвящены общим вопросам химии, в частности учению об элементах и *периодическому закону*.

Лекция 1 посвящена памяти А. М. Бутлерова, состоявшего профессором Высших женских курсов. Менделеев разъясняет, что «его работы были направлены к тому, чтобы во всем видимом и осязаемом увидеть сторону невидимую, постигнуть и разобрать ее до конца . . ., проникнуть через видимое в невидимый мир тех химических процессов, которые он изучал» (т. XV, стр. 443—444). Приведенная здесь мысль перекликается, в частности, с изложенными в **доб. 4п**. Эта тема развивается дальше, когда Менделеев в той же лекции говорит о возможности проникнуть в сущность явлений: «Очевидно, лишь в общей связи всех явлений можно искать ответ на вопросы, касающиеся сущности явлений. Нет ни одной специальности, которая была бы назначена для освещения какой-нибудь части знания; возможность постижения одной части знания доступна через совокупность сведений, доставляемых несколькими отраслями знаний. Статическое состояние тел по отношению друг к другу есть то, которое рассматривается в особых отделах физики» (т. XV, стр. 444). Но Менделеев тут же оговаривается, что статическое состояние не существует ни в одном теле, ни в одном из его состояний, доказывая это положение рядом фактов из области физики. Отсюда следует вывод, приведенный в извлечении из лекции 1 (см. **доб. 6п**).

Ту же мысль о внутреннем строении вещества и о сущности связанных с ним явлений Менделеев излагает и далее в этой лекции: «Всякий предмет знаний становится наукой, когда соприкасается с невидимым и бесконечным, и когда это соприкосновение становится ясным, тогда получается

в чистом виде наука. Вы знаете, что математическая наука начинается в высших курсах именно с учения о бесконечно малом; вы знаете также, что в физике и химии, в тех по крайней мере размерах, в которых она составляет предмет высшего образования, с самого начала приходится обращаться не к одному тому, что мы ощущаем, а переноситься к тем отношениям, где вещество представляется в виде бесконечно малых атомов на бесконечно малых расстояниях и нам приходится в них судить об таких же изменениях, какие мы наблюдаем в наших опытах. Начинается физика и химия с изучения бесконечно малых величин материи и обсуждения тех явлений, которые с нею происходят. В сущности, это подобие с тем, что совершается в математике, совершенно ясно: как там мы произвольно делим кривую, так и здесь мы дробим материю на ряд атомов для удобства» (т. XV, стр. 447—448).

Эта мысль позднее нашла свое отражение в «Основах химии» (см. основной том, *стр. 603*).

Там же мысль высказана и в конце лекции 1, причем здесь по сути дела подчеркивается нераздельность внешнего и внутреннего, — явления и сущности: «Если вникнуть во все области естествознания, начиная с астрономии, физики и химии, то мы увидим здесь более всего стремление, не останавливаясь на одном внешнем, проникнуть вглубь; другими словами, естествознание как целый организм не состоит из одного внутреннего или одного внешнего, а из комбинации их . . .» (т. XV, стр. 448).

В той же связи в лекции 1 определяется предмет теоретической химии, поскольку Менделеев указывает, что при ее изучении постигается понимание внутренних процессов в химии: «Задача теоретической химии состоит не в описании отдельных частей химии, а исключительно в изложении того невидимого, что̀ в химизме проявляется . . . Химизм сам по себе состоит в движении и относится к разряду явлений, рассматриваемых в динамических областях знаний». (т. XV, стр. 444).

Основное же положение, выдвинутое в лекции 1, состоит в разграничении химических явлений как статических и динамических, что находится в связи со многими работами Менделеева, например **ст. 6** (см. основной том, *стр. 101*), **доб. 2b** (там же, *стр. 381*), **доб. 1h**, **5h** и др.

Лекция 2 содержит исключительно важное для истории и логики химии указание, что первоначально понятие о простых телах (т. е. понятие элемента) было чисто эмпирическое, а затем стало опираться на почву атомистического учения, т. е. стало атомно-теоретическим.

В лекции 3 рассматривается атомный вес как свойство элемента (но не простого тела), в связи с чем автор вновь касается абстрактного понятия об элементе.

Лекция 4 содержит весьма важную таблицу элементов; табл. составлена, вероятнее всего, в конце 1886 г., т. е. вскоре после открытия германия К. Винклером, и представляет собою (вместе с лекцией 5) первый отклик Менделеева на это событие. Если на открытие галлия немедленно последовали **ст. 11** и **доб. 1i**, скандия — **ст. 12**, то на открытие германия непосредственным откликом были лишь данные лекции. Таблица элементов 1886 г. появилась пять лет спустя после таблиц, вошедших в изд. 4 «Основ химии» (см. доб. 4а), и за три года до вышедших в изд. 5 (см. **доб. 5а**).

По сравнению с аналогичной таблицей в изд. 4 (**доб. 4а**, стр. XV) и данными атомных весов (**доб. 4а**, стр. XVI) в рассматриваемой таблице произведены следующие изменения: 1) включен «Ge 72» вместо «? 72»; 2) убраны знаки ? у «Te 125» и у «Os 192»; 3) типические элементы от H до Na не выделены жирным шрифтом и не отчеркнуты. Следовательно, в целом таблица в лекции 4 есть почти точное воспроизведение таблицы из изд. 4 (**доб. 4а**, стр. XV) с данными атомных весов на стр. XVI (**доб. 4а**).

По сравнению с этой таблицей (в лекции 4) аналогичная же таблица в изд. 5 (**доб. 5а**, стр. VII) и данные атомных весов (**доб. 5а**, стр. VIII) отличаются в следующих местах: 1) у Di поставлен знак ? и его атомный вес не приведен; 2) у Co вместо атомного веса 58 поставлено $58^1/_2$; у Ga вместо 69 стоит 70; у Ce вместо 142 стоит 140; у Os вместо 192 стоит 191; у Pt вместо 195 стоит 196; у Au вместо 196 стоит 198; у Bi вместо 209 стоит 208; у Th вместо 231 стоит 232. Следовательно, после лекций 1886/87 г. Менделеев внес в свою периодическую систему уточнения главным образом в части значений вновь определенных экспериментально атомных весов ряда элементов.

Рассуждение в лекции 4 о том, что при движении от кремния «дальше» (т. е. влево по таблице элементов) должно было бы дать водородные соединения с бо́льшим числом атомов H, чем у SiH^4, есть повторение прежней идеи о существовании BH^5 и AlH^5 (см. **ст.** 3). Соединения LiH, NaH, CaH^2 были открыты позднее (изд. 8 «Основ химии», стр. 245—246).

В лекции 5 приводятся данные Карнелли о температурах кипения хлористых соединений, расположенных по периодической системе. Здесь эти данные используются впервые, так как т. 1 двухтомного сочинения Карнелли «Physico-Chemical Constants Melting and Boiling Point Tables» вышел в 1885 г., т. е. за год до чтения лекций Менделеевым, а т. II — в 1887 г., т. е. в год их окончания. (Ср. «Основы химии», изд. 5, 1889, стр. 469 и **ст. 15**, *стр. 299* и *328—329* в основном томе).

В этой лекции приводится длинная таблица элементов, почти в точности соответствующая приведенной на стр. XVI в изд. 4 «Основ химии» (см. **доб. 4а**).

В этой же лекции имеется прямой отклик на открытый «в нынешнем году» (1886 г.) германий.

В лекции 6 (в ее начале) излагаются работы Ридберга, выполненные в Швеции (в городе Лунде) и опубликованные в 1885 г., т. е. за год до начала лекции. Позднее (в изд. 5 «Основ химии», стр. 462, 464) Менделеев ссылается на эти работы (ср. **ст. 13** и **15**, *стр. 217* и *320* в основном томе).

II. *Следующие семь лекций* (включая и конец шестой) посвящены *растворам*; некоторые из этих лекций посвящены критике механистической концепции, в частности критике так называемого закона равноостаточности, выдвинутого Коппом; в этом отношении эти лекции продолжают линию предшествующих работ Менделеева (см. **доб. 2j, 2k, 3n** и др.).

Подобно тому как в предыдущем разделе лекций Менделеев использовал самые последние по тому времени данные науки, касающиеся разработки периодического закона (работы Ридберга и Карнелли 1885 г., сообщения об открытии германия Винклером в 1886 г. и т. д.), так и в разделе о растворах он изложил новейшие успехи физики и химии в этой области, в том числе результаты своих собственных работ, которые он провел в 1884—1885 гг. (см. **доб. 3l** и рефераты в **доб. Т**), не говоря уже о более ранних работах (см. **доб. 1l**). Вместе с тем в этих лекциях отразилась подготовка итоговой работы по растворам, осуществленной в 1887 г. (см. **доб. 4l**).

III. *Последние три лекции* излагают вопросы *химической динамики*, истолкованной с позиций принципов механики. *Лекция 13* посвящена учению о химических реакциях, в частности, о реакциях замещения: ее содержание находится в связи с рефератом «О законе замещений» (**доб. 2i**) и служит дальнейшим приближением к **доб. 1h**. В названных работах, так же как и в лекции 13, проводится одна и та же идея — попытка применить к явлению замещения третий принцип ньютоновской механики. Ссылаясь на творение Ньютона, Менделеев говорит: «. . . к механике поневоле стремятся, по ее простоте и доступности, все другие опытные знания — астрономия, физика и физиология. Как бы это ни казалось прискорбным для некоторых, стремящихся думать, что в живом организме имеется, кроме духовного начала, самостоятельное телесное отличие, все-таки и в организме его понимание должно стремиться свести сложное на самое простейшее, невидимое — на видимое, скрытое — на очевидное. Это всегда было и будет, и иначе не может быть, потому что все изучение скрытого ни к чему иному не может быть приведено, как к открытому. А этому изучению природы главное основание положил Ньютон в своем сочинении «Principia mathematica philosophiae naturalis». . . Между такими аксиомами и законами, которые Ньютон дал в своем творении, находится один из принципов, который дает возможность понимать сущность реакции замещения. Это, так сказать, третья механическая аксиома, которую он первый выставил и которая известна под именем третьего закона Ньютона, и лежит незыблемо в осно-

вании механических представлений. Она так проста, что развивать ее Ньютону не приходилось. Он ее иллюстрирует одним кратким примером. Эта аксиома гласит следующее: действие всегда равно противодействию» (т. XV, стр. 562—563).

Далее, называя частицу (т. е. молекулу) «единицей химического рассуждения» (в смысле химической единицы), Менделеев говорит: «Частица дает понятие об атоме, о реакциях, о строении и сложении; она же связывает химию с физикой и, следовательно, должна быть положена в основу в механике. Следовательно, те силы, которые действуют в частице, и должны быть подвержены механическому расследованию. Но предмет этот в своей подробности, в своих частностях или ближайшем изучении непременно должен быть сопряжен с бесконечным числом гипотез такого рода, из которых каждая гипотеза требует проверки, для того чтобы служить основанием для теории предмета. А потому, если быть наиболее осторожным, в этом предмете можно прилагать лишь одни основания механики к понятию о частице. А если так, то и третий закон Ньютона можно легко приложить к химическим соединениям. . . Если частица сложна, то в ней можно отличать части. Как они связаны? Так ли, как веревка с двигателем камня, другим ли образом, — до этого нет дела. Конечно, там есть не веревка, а какие-то силы: но во всяком случае связывают эти силы; следовательно, есть действие одной половины частицы на другую, и, следовательно, действие одной половины частицы на другую должно быть равно взаимодействию этой последней на первую. Вот приложение аксиомы, которое непосредственно вытекает самым элементарным образом без всяких гипотетических представлений. А если это так, если действия одной {части} частицы на другую и обратно равны между собою, то, следовательно, химическое действие двух этих частей должно быть равно, т. е. они замещают друг друга. Вот и принцип замещения, т. е., другими словами, возьмем какую-нибудь частицу, разделим ее умственно на две части; во всяком случае эти {части} частицы действием друг на друга будут равны между собой и, следовательно, эти две части одной частицы в других случаях, если будет другая частица, то {часть} этой второй может стать на место {части} первой, а на место {части} первой {— часть} второй, и ничто не изменится и равновесие соблюдется, потому что эти частицы равны химически между собою и по механическому принципу должны действовать одинаково. Вот и принцип замещения» (т. XV, стр. 564—565).

В конце лекции имеются весьма важные рассуждения, позволяющие глубже понять, каким образом первоначально была замыслена структура «Основ химии» с подразделением на четыре группы элементов, дающих свои главные соединения как одно-, двух-, трех- и четырехатомные. Здесь, в лекциях, выясняется прямая связь этой первоначальной идеи с теорией

типов Жерара. Менделеев говорит: «Возьмем те четыре типа, которые по смыслу учения Жерара были выставлены как главные формы зданий, в которые слагаются атомы как главные виды архитектуры; как есть ордена колонн, так же есть известные порядки частиц; эти формы назвали типами. Подобно главным типам архитектуры, типов внешней архитектуры частиц признавали всегда мало; прочие же сложные формы, как и «кудрявые» формы архитектуры, можно признать расчленяющимися на сумму простейших форм частиц. Основных типов, или форм, немного: HCl, H^2O, H^3N и H^4C, т. е. каждый элемент представляется с 1, 2, 3, 4 атомами водорода, а из этих типов можно получить преобразованиями и все остальные. Если мы обратимся к этим основным типам, то будет легко уразуметь принцип замещения. В частице HCl имеется по 1 атому хлора и водорода, следовательно H и Cl эквивалентны между собой, что и выражается в том, что Cl одноатомен и H одноатомен. Но когда мы говорим одноатомен, то мы имеем в виду не одну сторону — соединение один с одним, но также и другую сторону — замещение тоже один на один, куда относятся все явления металепсии. . .» (т. XV, стр. 565—566).

Рассматривая различные способы, какими можно разделить на части молекулы H^2O и NH^3, Менделеев заключает: «То же — для болотного газа, для которого возможно следующее деление: CH^3/H и другой вид замещения CH^2/H^2, т. е. это есть вид замещения, который встречается тогда, когда болотный газ переходит в этилен: $CH^2 \cdot CH^2 = C^2H^4$. Третий вид деления CH/H^3 есть замещение H^3 группою CH и, наконец, C/H^4. Как первый тип гласит, что хлор одноатомен, так этот последний гласит, что углерод четырехатомен. Так что это представление, которое я не буду далее развивать, согласуется с тем видом химического учения, по которому элементы различаются по своей атомности» (т. XV, стр. 566). (Ср. изд. 8 «Основ химии», стр. 147).

Лекция 14 посвящена химической динамике. Она начинается тем, чем была закончена предыдущая лекция, а именно «развитием представления о природе реакции замещения по смыслу механического закона, по которому действие равно противодействию» (т. XV, стр. 567). Менделеев указывает, что он желал бы подробнее развить (но нет времени) «применение этого представления к пониманию не только тех обычных явлений замещения, которые встречаются при изучении элементов неорганической химии, но и — органических веществ» (см. там же).

Далее Менделеев развивает мысль, которую он выдвинул еще в конце 1870 г. (ср. заключение **ст. 6** и **доб. 2b**, *стр. 381* в основном томе): «Ныне существующие в этом отношении представления грешат статическою стороною, т. е. представляют, что химическое соединение есть неподвижное, так сказать, кристалл, в котором сложились атомы {в} частицы, как атомы

в кристалле тесно группируются около известного рода центров или плоскостей, тогда как, по моему разумению, все то, что мы можем в этом отношении понимать в настоящее время, заставляет нас думать, что в природе никакого покоя нет, а только возможно равновесие динамическое, а неподвижное расположение одного возле другого есть искусственное, к делу не идущее предположение. И надо выделить такое представление, в котором мыслима подвижность и, так сказать, движение одних частиц среди других» (т. XV, стр. 569). Эти мысли находят дальнейшее развитие спустя два года, в 1889 г., в **доб. 1h** и в изд. 5 «Основ химии».

Вслед за этим Менделеев переходит к вопросам собственно химической динамики и, в частности, рассматривает обратимые реакции.

Лекция 15, последняя, посвящена закону действующих масс Гульдберга и Вааге. Она заканчивается следующим рассуждением глубоко философского характера: «В жизни везде мы встречаем разнообразие на каждом шагу. Можно сказать, при отсутствии зачатков образованности везде видится только различие. Первый зачаток понимания каких бы то ни было предметов — научного, государственного или религиозного — состоит в понимании единства и общности. Вы знаете из физики, механики, математики, химии, к каким общим началам приводит логическую мысль изучение предметов. Но если не подлежит в настоящее время никакому сомнению, что механические начала совершенно общи, то, кроме этих начал общности и единства, надо признать и начала индивидуальности. В образе химических элементов этот индивидуализм осуществлен, а в тех законах, которые управляют этими индивидуальностями, оказывается, что и над индивидуальными особенностями царствует общее начало. Так что, мне кажется, можно формулировать совокупность имеющихся в наше время сведений о природе в такое общее положение: механически все однородно, материал же представляет задатки индивидуальности. Думать и здесь о единстве, значит впадать в мечтательность алхимиков» (т. XV, стр. 584—585).

Эти заключительные мысли связаны с незадолго до того опубликованным сообщением (январь 1886 г.) (см. **доб. 1f**); спустя два года они получили развитие в **ст. 13** и в изд. 5 «Основ химии». (*Стр. 235*)

К добавлениям О

Эти и следующие за ним добавления содержат краткие фрагменты из различных изданий «Основ химии», касающиеся периодического закона и связанных с ним изменений атомных весов известных уже элементов и предсказания свойств еще не открытых элементов с их последующим подтверждением.

В **доб. О** включены дополнительные (по сравнению с основным томом) извлечения из «Основ химии», изд. 1, которые касаются так или иначе подготовки открытия периодического закона (вып. 1 и 2), сообщения о нем (предисловие к ч. 1), его разработки на элементах с неясными атомными весами (вып. 3) и общих выводов, связанных, в конечном счете, с тем же открытием (вып. 4).

Первоначальное название «Основ химии» было более пространное, как об этом можно судить по объявлению, помещенному на задней суперобложке, т. 1, вып. I ЖРХО:

«*Основы химии, или общедоступное и понятное изложение сведений неорганической химии, ее теории и приложений* Д. Менделеева. Выпуск 1-й. 92 рисунка и 400 стр. Подписная цена на 4 выпуска — 6 р. и весов. за каждый выпуск за 2 ф. II выпуск — вес. 2 ф.».

Помещаемые в **доб. О** извлечения служат прямым дополнением к **доб. В** и отчасти к **доб. 1а** в основном томе.

К доб. 1о. Этот список элементов (без указания атомных весов) был, по-видимому, использован Менделеевым при составлении карточек элементов, при помощи которых совершалось открытие периодического закона. В т. 1009 личной библиотеки Менделеева на полях этого списка от руки записаны атомные веса почти у всех элементов, причем их значения, за очень небольшим исключением, совпадают с теми, которые фигурируют в черновой таблице (см. *ф. 1*, **ст. 1**). По этим и ряду других данных можно заключить, что приписывание атомных весов к этому списку непосредственно предшествовало открытию периодического закона. (*Стр. 278*)

К доб. 2о. Этот отрывок примыкает к таблице элементов из изд. 1 «Основ химии» (см. **доб. 1а**, *стр. 339* в основном томе). Он свидетельствует о том, что первоначальный план изложения «Основ химии» строился у Менделеева действительно на принципе атомности. Только убедившись в непригодности этого принципа для целей создания своей книги, Менделеев перешел к другому принципу, а именно — к расположению элементов по величине их атомных весов. Однако этот переход от одного принципа к другому не отразился в последующих изданиях на изложении материала первой части книги. (*Стр. 283*)

К доб. 3о. Первая часть «Основ химии» складывалась из двух выпусков (вып. 1 и 2) и предисловия к ней, написанного в марте 1869 г., т. е. уже после открытия периодического закона. В этом предисловии, помимо соображений методического характера, содержится очень важное сообщение о создании системы элементов, где элементы распределяются по группам и величине атомных весов, причем указывается, что эта система будет осве-

щена во второй части книги. Большое значение имеет указание, что недостающее для химии общее связующее начало следует искать в установлении взаимной связи между количественной стороной химических превращений и качественными отношениями. Идя таким именно путем, сам Менделеев открыл периодический закон, в котором конкретизируется общий закон диалектики о переходе количественных изменений в качественные.

В конце 2-й главы ч. 1 «Основ химии» (изд. 1) эта мысль выражена более подробно: «То, что здесь сказано о сродстве и ходе превращений, имеет целью только дать намек на целый ряд предметов, подлежащих изучению в химии. Без открытия точных законов, которым следуют этого рода отношения, нельзя ждать дальнейших успехов теории нашей науки. Одно изучение количественных отношений, которое ныне составляет главный предмет химических исследований, не может привести к решению основной задачи химии, будет всегда отличаться односторонностью. Но необходимо заметить, что эта односторонность определяется не только историческими причинами, но самою сущностью дела: количественные отношения более просты, чем качественные» (т. XIII, стр. 95).

С такими мыслями Менделеев приступал к написанию «Основ химии» а затем подошел к открытию периодического закона. (*Стр. 286*)

К доб. 4о. В этом доб. важны следующие моменты: 1) указание на то, что Се и его спутники, а также, возможно, и гадолинитовые металлы (Y и Er) должны расположиться в системе около группы Zn и Cd; эта мысль находила у Менделеева неоднократно свое отражение в попытках поместить Се около этих металлов, принимая Ce = 92 (см., напр., *ф. 6* на *стр. 35* в основном томе); 2) соображение, что предполагаемый редкоземельный элемент тербий не существует в действительности; это нашло отражение при самом открытии периодического закона, когда Менделеев исключил тербий из числа элементов, подлежавших размещению в таблице (см. **ст. 1**, *ф. 1*), где на полях, в верхнем правом углу, стоит запись: «Ter{bium} 37,7/75,4. Не су{ществует} по Б{унзену}»; в дальнейшем Менделеев так и не признал существования этого элемента; 3) мысль о том, что торий, возможно, тоже относится к данной группе элементов, но встречается отдельно от них и более сходен с цирконием, а потому и будет описан вместе с ним. Торию Менделеев в то время приписывал атомный вес 118, исходя из состава окисла ThO (см. **ст. 1**), но цирконий, очевидно, есть четырехатомный металл (его четырехатомность Менделеев подчеркивает в ряде рукописей тем, что пишет формулу ZrO^2, см., напр., *ф. 1*, **ст. 1**); если же признать, что Th есть аналог Zr, то и окиси тория следует приписать не формулу ThO, а формулу, общую с окисью Zr, т. е. ThO^2. К этой мысли Менделеев вскоре и пришел (см. *ф. 10* на вклейке между *стр. 62/63* в основном томе); 4) пред-

положение, что окись лантана должна иметь состав, отвечающий формуле R^2O^3, а не RO, как было принято до тех пор; но такое изменение состава окисла должно было повлечь за собой увеличение атомного веса La в полтора раза: с La = 94 (см. **ст. 1**) до La = 141. Вскоре после этого Менделеев действительно увеличил соответствующим образом атомный вес лантана и всех вообще церитовых металлов, изменив формулу их окислов с RO на R^2O^3 (см. *ф. 9* и *10* в **ст. 5**); 5) аналогичное предположение, что состав высшего окисла урана есть не U^2O^3, а UO^3, откуда для атомного веса получается удвоенное значение по сравнению с ранее принятым: вместо U = 120 получается U = 240 (см. те же *ф. 9* и *10*).

Таким образом, еще начиная с середины 1869 г., когда писались главы вып. 3 «Основ химии» (изд. 1), и до марта 1870 г., когда этот выпуск вышел в свет, Менделеев с различных сторон приближался к выработке «Естественной системы элементов», которую он составил осенью 1870 г. и в которой произведены последовательно как раз те самые изменения в составе окислов U, La и др., соответственно, в значениях их атомных весов, которые наметились уже в вып. 3 «Основ химии». (*Стр. 288*)

К доб. 5о. Здесь приводится начало заключения, предшествующее тому тексту, который включен в основной том (**доб. 3b**). В самой книге заключение не имеет особого заголовка; оно просто отделено чертою от предшествующего текста. Но на четных его страницах стоят колонтитулы: «Вместо заключения», а в оглавлении сказано: «Заключение». На этом основании редакция дала для этого раздела книги заглавие «Заключение».

Начало заключения имеет колонтитул (на нечетной странице): «Химическое миросозерцание», что и принято редакцией в качестве его подзаголовка. (*Стр. 299*)

К добавлениям Р

(См. № 16, *стр. 742* в основном томе). Сюда вошло несколько фрагментов, которые представляют вставки, сделанные автором в его «Основы химии» после февраля 1871 г., т. е. после выхода в свет изд. 1 этой книги. Так как вып. 3 изд. 1 писался в 18'9 г. и закончен был, возможно, в самом начале 1870 г., то вполне понятно, что в него не вошли идеи, которые Менделеев развил осенью и особенно в конце ноября 1870 г. (**ст. 5** и **6**). Более того: первые главы вып. 3 были написаны в самом начале 1869 г., а потому не могли отразить не только названных работ, но и более ранних (**ст. 1, 2, 3** и **4**). В связи с этим в соответствующие главы второй части книги автор делает вставки, отражающие идеи, развитые им позднее. Это касается особенно идей, изложенных в **ст. 7**, написанной в качестве сводной, обобщающей всю его почти трехлетнюю работу над периодическим за-

коном. **Ст. 7** и следующие за ней **ст. 8** и **9**, а также ряд сообщений, сделанных в конце 1871 г., создавались как раз в то время, когда готовилось изд. 2 «Основ химии», а потому естественно, что содержавшиеся в них идеи и положения находили отклик в тех вставках, которые делал автор в подготовляемом новом издании своей книги.

К изд. 2 написано отдельное предисловие, о котором сказано: «Сущность и большинство подробностей во 2-ом издании те же, как и в первом, но оно дополнено важнейшими новейшими открытиями и во многих местах исправлено. Труд редакции нового издания и дополнений разделил со мною для 1-й части Г. Г. Густавсон, которому считаю долгом заявить здесь мою искреннюю благодарность.

Август 1872 г. (Время окончания печатания 1-го тома 2-го издания)».

Здесь приведены выдержки лишь из второй части «Основ химии» (изд. 2), так как о периодическом законе сказано лишь в этой части. Вторая часть изд. 2 вышла в свет в 1873 г.

К доб. 1р. К стр. 45. Здесь вставка отразила вывод из **ст. 4.** (*Стр. 303*)

К стр. 238. Вставка связана с содержанием раздела 5 **ст. 7.** (*Стр. 304*)

К стр. 244. Снова связь со **ст. 4.** (*Стр. 305*)

К стр. 362. Здесь отражено то, что было выяснено в отношении зависимости высших солеобразующих окислов от атомного веса осенью 1870 г. (**ст.** 5 и 6) и позднее (**ст.** 7). (*Стр. 306*)

К стр. 354. О законе замещения см. раздел 6 **ст. 7.** (*Стр. 307*)

К доб. 2р. К стр. 531. В вып. 3 «Основ химии» изд. 1 об изменении атомного веса урана сказано весьма предположительно (писалось в конце 1869 г. или в начале 1870 г.); осенью 1870 г., особенно же в конце ноября этого года, атомный вес урана был твердо изменен со 120 на 240. Соответственно этому были проведены параллели и установлены аналогии между ураном и другими членами VI группы элементов (см. Научный архив, т. 1, стр. 608—609), а также исследованы разности атомных весов в пределах групп (см. там же, стр. 612—613). Позднее те же мысли были развиты в **ст. 7** (см. раздел 3). (*Стр. 309*)

К стр. 687. Здесь нашли отражение мысли, высказанные в ряде статей конца 1870 г. и 1871 г. (**ст. 5, 6** и **7**). В **ст. 7** см. об этом в разделе 3. (*Стр. 312*)

К доб. 3р. К стр. 756. Это — единственный пример того, как еще до открытия предсказанного на основании периодического закона неизвестного элемента Менделеев уже включил в «Основы химии» ссылку на свое пред-

сказание. Объясняется это, по-видимому, тем, что Менделеев был уверен в скором открытии этого элемента, поиски которого он сам предпринимал как раз в 1871 г., т. е. в то время, когда шла подготовка изд. 2 «Основ химии». (*Стр. 313*)

К стр. 779. Вставка касается тех же вопросов, которые изложены в разделе 3 **ст. 7** и в сообщении 24 августа 1871 г. (**доб. 2i**). (*Стр. 313*)

К стр. 790. Здесь нашли свое отражение многочисленные исследования, проведенные Менделеевым в 1870—1871 гг. в отношении церитов и гадолинитов (**ст. 5. 6** и **7**), а в отношении иттрия — особое сообщение, сделанное в декабре 1871 г. (**ст. 9**). Все эти исследования не только отражены в приведенных здесь вставках, но получили дальнейшее развитие **в ст. 10,** которая писалась непосредственно вслед за ними (в 1873 г.). (*Стр. 315*)

К доб. 4p. К стр. 922. В заключении отражены некоторые положения из раздела 6 **ст. 7.** (*Стр. 317*)

К добавлениям Q

(См. № 22, *стр. 743* в основном томе). Сюда вошли фрагменты из изд. 3 «Основ химии» и целиком (за вычетом двух табл., напечатанных в основном томе) глава 27, посвященная периодическому закону. Главным событием, которое произошло в промежуток времени между выходом в свет 2-го (1873 г.) и 3-го (1877 г.) изданий «Основ химии», было открытие предсказанного Менделеевым экаалюминия, воплотившегося в галлий (1875 г.). Это первое разительное и неоспоримое подтверждение предвидения, логически выведенного из периодического закона, дало Менделееву полную уверенность в истинности самого периодического закона, о чем он и пишет в предисловии к изд. 3 своей книги. В связи с этим он выделяет в «Основах химии» особую главу, специально посвященную периодическому закону (гл. 27), а во всех других главах более строго и последовательно проводит принцип периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса.

К доб. 1q. К Предисловию. Предисловие подчеркивает указанную выше мысль об утверждении периодического закона в науке благодаря его проверке на практике, прежде всего благодаря открытию предвиденного экаалюминия. Предисловие датировано июнем 1877 г. (см. стр. XI). (*Стр. 318*)

К стр. VI. В изд. 4 (на стр. VII) это место сформулировано иначе: «Такую связь я сам старался разыскать; она лежит в основе той *периодической системы элементов*, которой подчинено все мое изложение». (*Стр, 318*)

⊙⊙ В прим. имеются в виду **ст. 5.** и **7.** (*Стр. 318*)

К стр. 64. Далее следует пояснение шрифтов, совпадающее с тем, какое дано в **доб. 1о** (*см. стр. 278* в настоящем томе). (*Стр. 320*)

К стр. 65. К списку простых тел. В отличие от того, как этот список дан в алфавитном порядке в предыдущих двух изданиях, здесь он дается не по алфавиту, а по величине атомного веса элементов. В связи с этим на первое место в характеристике элементов и их свойств поставлены значения их атомных весов, которые вообще отсутствовали в изд. 1 и 2, в соответствующих списках. Кроме того, добавлены формулы соединений, которые фигурировали в таблицах «Естественной системы элементов», приложенных ко вторым частям «Основ химии», изд. 1 и 2 (см. обе стороны вклейки между *стр. 340—341* в основном томе). Эти данные также отсутствовали в предыдущих списках. Список пополнен галлием, для которого указан еще не твердо установленный атомный вес (Ga = 68?), две формулы соединений (Ga^2O^3 и GaX^3), а также то обстоятельство, что он встречается в цинковой обманке, где его и открыл Лекок де-Буабодран. (*Стр. 320*)

К стр. 67. В изд. 4 «Основ химии» (стр. 59) у галлия снят знак вопроса, стоявший около атомного веса (68), поскольку его значение, очевидно, подтвердилось; слово «Галлий» набрано обычным шрифтом вместо нонпарели, как было в изд. 3; добавлена формула квасцов $KGaS^2O^8 \cdot 12H^2O$ поскольку таковые квасцы были получены и исследованы; к словам «в цинковой обманке», стоявшим в изд. 3, добавлено: «открыт Лекок де-Буабодраном, предугадан периодическим законом, как экаалюминий». (*Стр. 323*)

К доб. 2q. Это — первая глава, специально отведенная в «Основах химии» периодическому закону и ставшая с этих пор центральной главой всей книги. Ее название сохранилось в следующем, 4-м, издании книги, а начиная с изд. 5 было изменено на другое: «Сходство элементов и периодический закон». Таким оно осталось и в изд. 8 (см. **ст. 15**). Подзаголовок, в котором перечислены «четыре стороны дела», также сохранен был в изд. 4, а затем опущен и отчасти фигурировал лишь в колонтитулах (см. **ст. 15**).

В изд. 3 для гл. 27 введены следующие колонтитулы:

стр. 831. «Изоморфизм».
стр. 833. «Состав изоморфов».
стр. 835. «История изоморфизма».
стр. 837. «Гомеоморфизм».
стр. 839. «Гемиморфизм».
стр. 841. «Формы соединений».
стр. 843. «Формы окислов».
стр. 845. «Высшие соляные окислы».
стр. 847. «Периодическая система».
стр. 849. «Периодичность свойств».
стр. 851. «Неизвестные элементы».
стр. 853. «Группы, ряды и периоды».
стр. 855, 857 и 859. «Удельные объемы».

Первая часть гл. 27 посвящена изоморфизму (*стр. 327—341*); здесь в значительной мере используются материалы первой диссертации автора (**доб. 1j** и **1k**). Во второй части главы рассматривается вопрос о формах соединений, в частности — о формах окислов (*стр. 341—348*); здесь в основном излагается то, к чему автор пришел в **ст.** 4 и отчасти в **ст.** 5. 6, 7 и 8, а также в **доб. 4j**. Следующий затем раздел содержит изложение периодического закона с подробным рассмотрением построенной на его основе периодической системы элементов (*стр. 348—357*); здесь широко использованы и обобщены все предшествующие работы автора, касающиеся прямо или косвенно периодического закона, а из предшествующих его открытию — **доб. 3j**. Наконец, заключительная часть главы посвящена удельным объемам (*стр. 357—362*); здесь представлены результаты как более ранних исследований автора — его магистерской диссертации (**доб. 2j** и **2k**), так и более поздних его работ, относящихся к изучению зависимости удельных, в особенности атомных объемов от атомного веса элементов (**ст.** 3). (*Стр. 327*)

К стр. 848. В полном виде эта таблица приведена на *стр. 343* в основном томе. (*Стр. 350*)

К стр. 853. Здесь в книге опечатка: вместо $TiCl^4$ стоит вторично $SiCl^4$; в последующих изданиях автор исправил это. (*Стр. 355*)

⊙⊙ В изд. 4 (стр. 684) после **п.** 7 добавлен еще один пункт (п. 8), излагающий открытие, сделанное Карнелли в 1879 г.; см. **доб. 1r** (*Стр. 356*)

К стр. 854. Здесь развита та мысль, которую автор высказал еще в 1871 г. в **ст. 7** (см. *стр. 121* в основном томе). (*Стр. 356*)

К стр. 856. В изд. 4 (стр. 686) после этого идет небольшая вставка: «Общая совокупность данных представляет при этом следующее: в больших периодах (начинающихся с K, Rb, Cs и кончающихся Cl, Br, J, стр. 679) крайние члены (энергические простые тела) имеют малую плотность и большой объем, а промежуточные — большую плотность и меньший объем, то есть с возрастанием атомного веса плотность растет и падает, опять растет и падает и т. д., с ростом плотности уменьшается энергия, и наибольшая плотность свойственна наиболее тяжелым по весу атома и наименее энергическим простым телам». (*Стр. 358*)

К стр. 860. Выводы из гл. 27 сохраняются в изд. 4 книги, а в последующих изданиях опускаются, как это сделано в отношении всех глав. (*Стр. 363*)

К доб. 3q. В этом доб. обобщены данные, касающиеся открытия галлия и выяснения его химических и физических свойств. В частности, здесь имеется прямая связь с **ст. 11**, которая была посвящена тому же вопросу. (*Стр. 364*)

К добавлениям R

(См. № 23, *стр. 743* в основном томе). Сюда вошли фрагменты из изд. 4 «Основ химии», касающиеся периодического закона. Если между выходом в свет изд. 2 и 3 книги главным событием было открытие галлия, определившее характер изд. 3, то, в свою очередь, таким же важным событием между выходом в свет изд. 3 и 4 было открытие скандия (экабора), предсказанного на основании периодического закона так же, как был предсказан галлий (экаалюминий). Соответственно этому в списке «простых тел» (т. е. химических элементов) Менделеев сделал вставку (см. изд. 4 «Основ химии», стр. 58):

«44 Sc Скандий. Металл. Открыт Нильсоном в 1880 г., предугадан периодической системою в 1870 г. как экабор».

(В книге опечатка: вместо 1870 г. стоит 1873 г. как дата предугадывания экабора).

Скандий был открыт Нильсоном еще в 1879 г., но лишь в 1880 г. была доказана его идентичность с предсказанным экабором.

В **доб. R** приведена большая выдержка из изд. 4 «Основ химии», касающаяся элементов редких земель, причем сделано это исходя из двух соображений: 1) скандий был открыт при исследовании как раз этих элементов и 2) в двух последних изданиях своей книги Менделеев опустил все, что он писал ранее в «Основах химии» по поводу этих элементов, так как по его просьбе специально для «Основ химии» написал статью об элементах редких земель Богуслав Браунер (см. **доб. 2е**). Поэтому представилось необходимым включить в дополнительный том то, что писал по поводу указанных элементов сам Менделеев.

Содержание соответствующих глав изд. 4 «Основ химии» связано прямым образом со **ст. 12**, а также с более ранними **ст. 5** и **10.**

Предисловие к ч. 1 изд. 4 книги датировано сентябрем 1881 г. (см. стр. XIV); в самом конце ч. 2 напечатано: «Вторую часть корректировал и азбучный указатель составил А. И. Павлинов. Январь 1882 г.».

К доб. 1г. По сравнению с предыдущими изданиями книги, особенно ее изд. 1, а также по сравнению с другими работами автора 50-х, 60-х и 70-х гг., в изд. 4 ясно намечается отход от прежних взглядов на превращаемость элементов и сложность строения самих атомов (образование их из «ультиматов»). Теперь, в начале 80-х гг., Менделеев начинает все резче подчеркивать самобытность химических элементов, их индивидуальность, недоказанность, а затем и сомнительность их превращаемости друг в друга, их разложимости. Об этом свидетельствуют, в частности, приведенные в **доб. 1г** два фрагмента из гл. 2 и гл. 22 (*Стр. 370*)

К стр. 53. Это примечание сделано в изд. 4 к следующему месту книги: «Простые тела неспособны превращаться друг в друга, по крайней мере до сих пор не замечено ни одного случая подобного превращения, а потому в настоящее время невозможно превратить один металл в другой. Этим впрочем не отвергается возможность подобного превращения, но до сих пор нет ни одного факта, который бы сколько-нибудь оправдывал мысль о сложности простых тел».

Это место было во всех предыдущих изданиях книги, начиная с изд. 1 (см. Соч., т. XIII, стр. 71—72). Цель примечания состояла в том, чтобы подчеркнуть сомнительность допущения мысли о сложности и разрушимости химических элементов. В дальнейших изданиях этот текст дополнялся и видоизменялся (см. **доб. 4s**). (*Стр. 371*)

К стр. 56. Это — дополнение к примечанию, которое сделал автор в изд. 3 (см. **доб. 1q**). (*Стр. 371*)

К доб. 2г. К стр. 745. Здесь в отношении галлия излагаются те же мысли, что и в **ст. 11** и **доб. 2с** (в письме к Кеневиллю, написанном в 1879 г., незадолго до выхода в свет изд. 4 «Основ химии»). (*Стр. 374*)

К стр. 746. Это примечание сделано в изд. 4 к фразе, впервые появившейся в изд. 3 (см. **доб. 3q**, *стр. 366*): «В 1875 году Лекок де-Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиренейской цинковой обманке (из Пьеррефита) нашел новый металл». (*Стр. 374*)

⊙⊙ Вставка о спектре галлия и его свойствах сделана в изд. 4. (*Стр. 374*)

К стр. 750. В изд. 5 (стр. 513, вын. [43]) вм. слов «даже Раммельсберг» стоит: «особенно же Браунер». То же в изд. 6 (см. **доб. 2s**). (*Стр. 375*)

К стр. 751. Дальнейший текст почти без изменений перешел в изд. 8 (см. **доб. 2s**) (*Стр. 375*)

К стр. 753. В изд. 6, стр. 499, вын. [43], вм. слов «по данным Гольтемана, Германа, Клеве и др., от 108 до 109» стоит: «по Браунеру 108» (см. **доб. 2s**). (*Стр. 375*)

⊙⊙ В изд. 6 (см. **доб. 2s**) вм. этого конца фразы следует другой: «около 112 (Мариньяк, Браунер, Клеве), окись самария около 116 (Клеве), окись иттербия 131,3 (Нильсон)». (*Стр. 376*)

⊙⊙ Здесь после имени Берцелиуса (в скобках) в изд. 4 шло примечание, которое вошло в вын. [43], в изд. 6, стр. 499, со слов «Считаю неизлишним» до слов «близка к 45» (см. **доб. 2s**). (*Стр. 376*)

К доб. 3г. В изд. 5 из этого текста сохранена только первая фраза. Остальное заменено новым текстом, совпадающим с **доб. 5е**.

К добавлениям S

В эти доб. вошли некоторые фрагменты из последних четырех изданий «Основ химии» (5, 6, 7 и 8-го), касающиеся периодического закона. В связи с тем, что число таких фрагментов незначительно, оказалось целесообразнее не отводить отдельного добавления каждому очередному изданию книги, а объединить их в одно общее добавление.

К доб. 1s (см. № 32, *стр. 744* в основном томе). Сюда вошли фрагменты из изд. 5. Подобно тому как между изд. 2 и 3 главным событием было открытие галлия, а между изд. 3 и 4 — открытие скандия, так между выходом в свет изд. 4 (1881—1882 гг.) и изд. 5 (1889 г.) аналогичным по важности событием было открытие германия (1886 г.), в который воплотился предсказанный Менделеевым экасилиций.

По сравнению с изд. 4 и с предыдущими тремя изданиями «Основ химии», изд. 5 подверглось существенной переделке как в структурном отношении, так и в смысле содержания. Главы были укрупнены, и число их сократилось примерно в два раза, причем гл. 27 в изд. 3 и 4, посвященная периодическому закону, стала теперь гл. 15. Весь текст книги был разделен на две части: основной и выноски (подстрочные), причем деление книги на две части (или два тома) больше не проводилось.

К стр. 17. В изд. 8 эта выноска превращена в часть дополнения (см. доб. 4s). (*Стр. 382*)

К стр. 448. Из гл. 15 изд. 5 приведены такие выдержки, которые содержат то, что автор добавил в изд. 5 по сравнению с изд. 4, но затем опустил в последующих изданиях книги, так что это не вошло в окончательный текст изд. 8. (*Стр. 382*).

К стр. 462. В изд. 6 «Основ химии» (1895 г.) оговорка, что попытку Чичерина нельзя разбирать, ибо она еще не закончена, была опущена, поскольку к этому времени была напечатана уже основная часть этого исследования в ЖРФХО. В изд. 7 книги опущен весь этот текст, включенный в доб. 1s, касающийся попытки Чичерина, поскольку он уже не представлял для Менделеева особого интереса. По этому поводу см. доп. комментарий к **ст. 13**, к *стр. 217* основного тома. (*Стр. 383*)

К стр. 488. Между кадмием и ртутью в периодической системе нет промежуточных элементов гр. II (подгруппы цинка); то, что Менделеев принимал предположительно за экакадмий, в действительности было одним из редкоземельных металлов, который, как и все лантаноиды, входит не в гр. II, а в гр. III. Не имея возможности распределить лантаноиды по

периодической системе и заполнить пустующие места между барием и танталом, Менделеев допускал даже, что соответствующие элементы вообще не устойчивы и не способны к существованию (см. **ст. 6,** *стр. 99* в основном томе). (*Стр. 385*)

К стр. 537. Текст, посвященный открытию германия и описанию его свойств, в основном сохранился в изд. 8 (см. **доб. 3е**). Ввиду его важности он включен в **доб. 1s,** представляя собою первый напечатанный отклик Менделеева на это открытие (ср. с откликом на это же открытие в лекциях 1886/1887 учебного года, **доб. 6п**). (*Стр. 386*)

К доб. 2s. (См. № 36, *стр. 745* в основном томе.) Сюда вошли фрагменты из изд. 6 «Основ химии». Если в промежутке между каждыми двумя последующими изданиями книги, начиная со 2-го, открывался один из предсказанных Менделеевым экаметаллов, то главным событием между изд. 5 (1889 г.) и изд. 6 (1895 г.) было открытие аргона и гелия, которое послужило новым и весьма серьезным испытанием истинности периодического закона. В дополнение к тому фрагменту (приложению к изд. 6), который приведен в основном томе (см. **доб. 2g**), в **доб. 2s** приведено еще несколько небольших выдержек из изд. 6, касающихся так или иначе названного открытия, а также несколько выдержек, относящихся к проблеме разложимости элементов и к вопросам, освещаемым в гл. 15 (о периодическом законе).

Кроме того, в **доб. 2s** приведен целиком отрывок из изд. 6, посвященный церитовым и гадолинитовым металлам. Это сделано потому, что начиная со следующего (7-го) издания Менделеев опустил из книги весь написанный им самим текст, касающийся указанных металлов, заменив его статьей Браунера, специально написанной по его просьбе для «Основ химии». Поэтому раздел, отведенный редкоземельным элементам (церитам и гадолинитам) в изд. 6, является последним, наиболее полным изложением материала об этих металлах, составленным самим Менделеевым.

Как и в предыдущем случае (см. комментарии к фрагментам из изд. 5), здесь, как правило, приводятся выдержки, которые отсутствовали в предшествующих изданиях, а затем были опущены в последующих, так что их текст не попал в изд. 8 (*Стр. 388*)

К стр. 497. В изд. 4 (стр. 751), кроме перечисленных металлов, стоял еще тербий (Tr). Последняя фраза этого абзаца в изд. 4 отсутствовала. (*Стр. 395*)

К стр. 498. В изд. 4 (стр. 752) здесь стояло еще указание: «Tr менее». (*Стр. 397*)

⊙⊙ В изд. 4 (стр. 752) вм. слов «по Браунеру» стояло: «вероятно, DiO^2 или». (*Стр. 397*)

⊙⊙ В изд. 4 (стр. 753) вм. слов «самария, гольмия и др.» стояло: «эрбия». (*Стр. 398*)

⊙⊙ В изд. 4 (стр. 753) вм. Sm стояло Er. (*Стр. 398*)

К стр. 499. В изд. 4 (стр. 753) было добавлено еще: «окись бериллия 25,1 (Нильсон и Петерсон)». (*Стр. 399*)

К доб. 3s (см. № 37, *стр. 745* в основном томе). Сюда вошли и фрагменты из изд. 7 «Основ химии». Если раньше в промежутке между каждыми двумя изданиями книги делалось открытие нового или новых элементов, служившее целям проверки и подтверждения периодического закона, то в промежутке между изд. 6 (1895 г.) изд. 7 (1903 г.) было сделано открытие не только новых элементов (радий, полоний, актиний, радон, или эманация радия), но и принципиально новых явлений, доказывающих сложность и превращаемость химических элементов; это были открытия радиоактивности (1896 г.) и электрона (1897 г.), а также создание теории, трактующей радиоактивность как распад и взаимное превращение эльментов (1902 г.). Приняв открытие радиоактивности как физического явления, Менделеев не принял ее теоретической трактовки как распада и превращения элементов. Точно так же он не принял электронной теории и самого открытия электрона.

Но в это же самое время аргон (и гелий), вызывавшие столь большие затруднения у Менделеева в смысле определения их места в периодической системе, стали на свои естественные места в ней вместе с другими, позднее открытыми инертными газами (неоном, криптоном и ксеноном). В итоге этого была образована новая («нулевая») группа в системе, так что открытие этих газов из трудности превратилось неожиданным образом в новый триумф периодического закона. Что же касается открытий радиоактивности и электрона, то они еще не были приведены в связь с периодическим законом, и Менделеев оставался решительным противником признания, что в электроне и радиоактивности найден ключ к выяснению сложности и разложимости атомов.

Скептическое отношение Менделеева к названным открытиям находилось в прямой связи с его резко отрицательным отношением к старой электрохимической теории Берцелиуса и ее специфическому возрождению в виде теории электролитической диссоциации Аррениуса. Отвергая внутреннюю связь между химизмом и электричеством, Менделеев предполагал найти объяснение новым фактам и прежде всего явлению радиоактивности в понятии светового, или мирового, эфира. Поэтому с изд. 7 «Основ химии» тесно связаны такие работы Менделеева, как те, которые составили в основном томе **доб. 3g** и **ст. 14.** Соответствующие мысли высказаны и в предисловии к изд. 7 книги, которое датировано 27 ноября 1902 г. (*Стр. 400*)

К стр. 19. В изд. 8 (стр. 13) сказано более определенно, что «есть много оснований признавать самостоятельность. . . радия, открытого г-жею Кюри»; остальные же два радиоактивных элемента (актиний и полоний), названные в изд. 7, в изд. 8 опущены. (*Стр. 402*)

К доб. 4s. Сюда вошли дополнительные фрагменты из изд. 8 «Основ химии», касающиеся общих взглядов на химические элементы. (*Стр. 404*)

К стр. 9. Здесь Менделеев подчеркивает, что он по-прежнему считает, что не установлено ни одного случая превращения элементов друг в друга, следовательно он отвергает факт превращения элементов при радиоактивном распаде. (*Стр. 404*)

⊙ То же касается сложности атомов, следовательно Менделеев отвергает факт вхождения электронов в атомы в качестве общей составной части атомов всех элементов. (Стр. *404*)

К стр. 13. Из перечисленных 75 элементов 71 входит в таблицу, изображенную на *стр. 368* в основном томе; кроме того, названы еще четыре редкоземельных элемента: неодим, празеодим, самарий и эрбий. (*Стр. 409*)

К добавлениям Т

В эти доб. вошли рефераты и краткие сообщения, касающиеся состава растворов и характера сил, действующих в веществе.

К доб. 1t. Сюда входят рефераты сообщений, в которых излагаются исследования водных растворов, проведенные с точки зрения идеи о наличии в растворах определенных соединений. (*Стр. 411*)

К реферату от 5 декабря 1868 г. (см. № 8, *стр. 741* в основном томе). Работа выполнялась в связи с развитием идей докторской диссертации Менделеева (**доб. 1l**). Положение об определенности состава некоторых растворов распространяется теперь Менделеевым на водный раствор *неорганической* соли. Сообщение было сделано на втором заседании только что созданного (в ноябре 1868 г.) РХО, т. е. тогда, когда заканчивался вып. 2 изд. 1 «Основ химии». Здесь воспроизводится текст реферата, напечатанного в ЖРХО. В томах личной библиотеки Менделеева этого реферата нет и в «Списке моих сочинений» он не упомянут. В т. IV, стр. 223, где этот реферат был перепечатан, допущены ошибки: 1) указано, что сообщение будто бы было сделано 6 ноября 1868 г., т. е. на самом первом заседании РХО; 2) год выхода вып. 1, т. I ЖРХО указан 1868-й.

Дальнейшие замечания по поводу данного реферата см. ниже, в реферате от 6 марта 1875 г. (**доб. 1t**). (*Стр. 411*)

К реферату от 6 марта 1875 г. (см. № 19, *стр. 742* в основном томе). Это — развитие того, что было сообщено 6 ноября 1868 г.

В «Списке моих сочинений» реферат назван: «О криогидрате $NaCl \cdot 10H^2O$» (Архив, т. I, стр. 62). Такое название ему дано в данном томе. В «Списке произведений. . .» он назван: «Криогидрат поваренной соли» (там же, стр. 149). Отзыв на него появился в Chemisches Zentralblatt, № 25, 1875, S. 386. (*Стр. 412*)

К реферату от 5 января 1884 г. Это сообщение является дальнейшим развитием, с одной стороны, идей, содержащихся в докторской диссертации Менделеева (**доб. 1l**), а с другой, — работ, идущих в том же плане над криогидратом поваренной соли (**реф.** от 6 ноября 1868 г. и от 6 марта 1875 г. в **доб. 1t**). Вместе с тем эта заметка является подготовкой к более широким исследованиям свойств водных растворов кислот, оснований и солей (**доб. 3l** и **4l**).

В тома личной библиотеки этот реферат не вплетен и в «Списке моих сочинений» отсутствует. Название дано редакцией в соответствии с первой фразой текста. (*Стр 413*)

К реферату от 2 февраля 1884 г. (см. № 26, *стр. 743* в основном томе). По поводу него в «Списке моих сочинений» сказано: «Эту заметку считаю очень интересною: мало на нее обратили внимания, а я не разрабатывал» (Архив, т. I, стр. 71). Название дано Менделеевым в том же «Списке». Сообщение интересно тем, что в нем Менделеев, продолжая развивать свои прежние взгляды на химизм растворов, впервые делает попытку применить к растворам идею периодичности изменения свойств элементов с их атомным весом. Как и предыдущая заметка (**реф.** от 5 января 1884 г. в **доб. 1t**), это сообщение представляет развитие положений, выдвинутых в предшествующих работах автора, посвященных растворам, в частности в **доб. 1l**, на которое сделана ссылка в конце сообщения. Вместе с тем оно в еще большей степени, чем предыдущая заметка, является прямой подготовкой **доб. 3l** и **4l**; в частности, об исследованиях Кремерсом пайных количеств *сходственных* солей в данном количестве воды подробно говорится в обеих работах; см. **доб. 3l** (соответственно т. IV, стр. 290—292) и **доб. 4l** (соответственно т. III, стр. 12—14). (*Стр 413*)

К реферату от 7 мая 1887 г. (см. № 30, *стр. 744* в основном томе). Он был сделан в то время, когда писалось «Исследование водных растворов по удельному весу» (**доб. 4l**). В тома личной библиотеки Менделеева он не вошел и в «Списке моих сочинений» не упоминается. Его название дано редакцией. Сообщение является продолжением более ранних работ Менделеева, на которые делаются ссылки (**реф.** 1868 и 1875 гг. в **доб. 1t**), а также его докторской диссертации (**доб. 1l**). (*Стр. 416*)

К доб. 2t. В это доб. вошли три краткие заметки или реферата, касающиеся вопроса о природе сил, действующих в веществе. Сюда же отнесена и заметка о коллоидном серебре Кэри Ли, поскольку с этим открытием оказались связаны алхимические поползновения Эмменса. (*Стр. 416*)

К реферату от 12 октября 1872 г. (см. № 15, *стр. 742* в основном томе). Это сообщение сохранилось в виде протокольной записи, сделанной автором. Заголовок дан редакцией в соответствии с имеющейся в тексте фразой: «Проверить ньютоновы законы на малых расстояниях».

Ближайшим поводом к данной работе явилось возникшее у Менделеева сомнение, что химическое притяжение, действующее различным образом для разных тел на неизмеримо малых расстояниях, тождественно с всеобщим тяготением, одинаковым для всех тел.

Тем самым, признавая известную общность химического притяжения с гравитационным, Менделеев начинает видеть между ними глубокое *качественное* различие, не позволяющее сводить в духе механицизма химические причины к механическим. Со всей силой эта антимеханистическая тенденция обнаружилась у Менделеева позднее, в его выступлении по поводу единства сил природы (доб. 1f) и особенно в изд. 7 «Основ химии» (1903 г.), где излагаются взгляды на соотношение химии и механики (см. стр. 469, чему соответствует текст в ст. 15 на *стр. 326—327* в основном томе).

Реферат 1872 г. касается и более общего вопроса о природе гравитации (веса); тем самым Менделеев с чисто физической стороны пытался подойти к обоснованию открытого им закона в самом существенном его пункте, касающемся природы атомного веса, который в функциональном выражении периодического закона выступал тогда как аргумент. Как уже отмечалось в основном томе, на *стр. 723*, в самом конце 1871 г. Менделеев внезапно переключился с разработки периодического закона (в частности, с химического исследования редкоземельных и вообще редких металлов) на чисто физическую тематику, с первого взгляда весьма далекую от вопросов, связанных с периодическим законом. В действительности же это было следствием того, что Менделеев занялся выяснением физических основ этого закона — природы тяготения или веса тел, а в связи с этим — нахождением легчайшего химического элемента (более легкого, чем водород); таким элементом Менделеев склонен был считать «световой», или «мировой эфир». У этого «эфира», по предположению Менделеева, свойство веса, возможно, будет проявляться так, что позволит глубже разъяснить его природу, а тем самым и сущность тяготения вообще, а значит и сущность зависимости свойств элементов от их атомного веса. В связи с этим на таблице элементов, приложенной к ч. 2 изд. 1 «Основ химии» (1871 г.) своего личного экземпляра (т. 1010), Менделеев сделал над $H=1$ запись (см. *ф. 29*): «Легче всего эфир — выяснить опытом».

Менделеев считал, что мировой эфир представляет собой газ, но в весьма разреженном состоянии. Так, в своих лекциях, читавшихся еще до открытия периодического закона (в 1867 г.?), он говорил: «Все небесное пространство наполнено некоторой чрезвычайно редкой атмосферой, называемой эфиром, который есть не что иное, как рассеянные частицы газа, не подвергнувшиеся притяжению планеты или небесных светил» (т. XV, стр. 432). В «Списке моих сочинений» отмечена глубокая логическая связь между попыткой Менделеева опытным путем выяснить природу светового эфира, принимаемого за разреженный газ, и работами над расширяемостью и сжимаемостью газов. По поводу своего сообщения, сделанного на заседании Физического общества 7 октября 1875 г. «О температуре верхних слоев атмосферы», Менделеев отмечает: «Вопрос этот очень меня занимал. Он связан с моими работами над разреженными газами, а они направлялись к вопросу о природе светового эфира... Все находится в генетической связи» (Архив, т. I, стр. 63).

Позднее (в 1902 г.) Менделеев писал: «Уже с 70-х годов у меня назойливо засел вопрос: да что же такое эфир в химическом смысле? Он тесно связан с периодическою системою элементов, ею и возбудился во мне, но только ныне я решаюсь говорить об этом. Сперва и я полагал, что эфир есть сумма разреженнейших газов в предельном состоянии. Опыты велись мною при малых давлениях — для получения намеков на ответ. Но я молчал, потому что не удовлетворялся тем, что предоставлялось при первых опытах» (доб. 3g, прим. на *стр. 475* в основном томе).

О связи между изучением разреженных газов и изучением веса в «Списке моих сочинений» сказано по поводу работы «О сжимаемости газов» (1872 г.): «Это моя программа для исследований о сжимаемости газов. Тут немало такого, что поныне еще мало разъяснено. Здесь же и о весах, — очень многое основательно» (Архив, т. I, стр. 56—57). *(стр. 416)*

Реферат от 12 октября 1872 г. представляет собою часть этой общей программы физических исследований, начатых в 1872 г. (точнее — в середине декабря 1871 г.) и продолжавшихся до начала 80-х годов систематически, а затем более или менее спорадически. К специальным вопросам измерительного характера, затронутым в этом реферате, Менделеев неоднократно возвращался позднее в связи со своими метрологическими исследованиями, которые он проводил в Главной палате мер и весов. (*Стр. 416*)

К заметке о диссоциации (см. № 33, *стр. 744* в основном томе). Заметка написана вскоре после работ Вант-Гоффа (1886 г.) и Аррениуса (1885—1887 гг.). Основная идея этой заметки состоит в попытке доказать, что эмпирически найденное Вант-Гоффом число i для растворов электролитов можно объяс-

нить, не прибегая к теории электролитической диссоциации молекул на электрически заряженные осколки (ионы). Отрицательное отношение Менделеева к этой теории связано с его общей химико-механической трактовкой вещества и, в частности, химических элементов, которую он всегда противопоставлял химико-электрической их трактовке. Исторически это отношение возникло на заре научного творчества Менделеева (см. **доб. 1j** и **1k** и **2j** и **2k**), когда он открыто себя заявил последователем унитарной теории Жерара и противником электрохимической («дуалистической») теории Берцелиуса. Такую позицию он сохранил до конца своих дней (см. **доб. 3s** и **доб. 3h**). По поводу отрицательного отношения Менделеева к теории электролитической диссоциации см. **доб. 4h** (*стр. 593—594* в основном томе), **доб. 5h** (там же, *стр. 604*), а также изд. 8 «Основ химии», доп. 219, стр. 524—525. В этих работах излагаются те же мысли, как и в данной заметке. (*Стр. 418*)

⊙⊙ Менделеев дальше излагает свое объяснение величины *i*, основанное на учете понижения (депрессии) температуры образования льда. (*Стр. 419*)

К реферату от 1 февраля 1890 г. (см. № 34, *стр. 744* в основном томе). В «Списке моих сочинений» он назван: «О растворимом серебре Кэри Ли» (Архив, т. 1, стр. 90); это название дано реферату и в этом томе. (*Стр. 420*)

К добавлениям U

В эти доб. вошли: выступление Менделеева, касающееся истории открытия периодического закона, два предисловия («вступления») к Лондонским чтениям, в которых освещается отчасти история признания периодического закона учеными различных стран, особенно Англии, и другие материалы.

К доб. 1u. К заметке 1884 г. (см. № 24, *стр. 743* в основном томе). Заметка представляет собой выступление Менделеева, как председателя Отделения химии РФХО, с «Воспоминанием об утрате наукою Дюма». Здесь она печатается по тексту ЖРФХО. В «Списке моих сочинений» она названа «Некрологическая заметка о Дюма»; в связи с этой заметкой сказано: «Дюма я очень уважал, а он очень мне благоволил» (Архив, т. I, стр. 72).

В заметке отмечается более подробно то, что сказано в **ст. 7** и особенно в **доб. 3c**. Черновые материалы, относящиеся к концу 50-х и началу 60-х годов, в которых отражено отношение Менделеева к работам Дюма о систематизации химических элементов, должны войти в т. IV Научного архива Д. И. Менделеева. (*Стр. 422*)

К выступлению 1894 г. (см. № 35, *стр. 745* в основном томе). Печатается по ЖРФХО. Полный текст не обнаружен. Протокол заседания Отде-

ления химии РФХО имеет подзаголовок: «3 марта 1894 г. Четверть века периодического закона». Этот подзаголовок взят как название сообщения Н. А. Меншуткина. Далее в протоколе сказано: «председательствует председатель отделения Д. И. Менделеев» (ЖРФХО, стр. 57). Протокольная запись самого выступления гласит:

«Н. А. Меншуткин просит разрешения сказать несколько слов по поводу достопамятного в истории русской химии события и обращается к собранию со следующей речью.

„День сегодняшнего заседания нам нельзя будет оставить без воспоминания о том, что в заседании 6-го марта 1869 года Д. И. Менделеев сообщил первую свою статью о периодическом законе. Исполнилось 25-летие этого закона. Принося поздравление, пожелаем Дмитрию Ивановичу долгих дней, пожелаем, чтобы наши потомки каждую четверть века вспоминали этот день, важнейший в истории русской химии“.

Все собрание единодушным и горячим выражением одобрения присоединяется к поздравлению, принесенному одним из его членов».

Далее следует помещенное **в доб. 1и** выступление Менделеева. За 4 месяца до этого, 6 ноября 1893 г., состоялось заседание РХО по случаю 25-летнего юбилея существования Общества. На этом заседании говорилось о значении периодического закона и других трудов Менделеева, сообщенных в свое время на заседаниях Общества. В речи «Физическая химия и Русское Химическое Общество» Н. Н. Бекетов сказал:

[17] «Напомнив Вам в самом сжатом и сокращенном виде о физико-химических исследованиях, предшествовавших деятельности нашего Общества, я перехожу теперь к краткому изложению участия ученых сил Общества в разработке этого отдела нашей науки.

С первых же лет возникновения Общества русских химиков научная деятельность его ознаменовалась открытием Дм. Ив. Менделеевым периодической зависимости физико-химических свойств элементов от их атомного веса. Уже в первой статье эта система была настолько разработана, что автор мог предсказать вероятное существование некоторых еще неизвестных элементов (экаалюминия; экасилиция).

Исторический момент развития химии, в который появилась периодическая система и классификация элементов, был таков, что наука как бы ожидала того деятеля, который бы осветил темную область соотношения атомных весов с их физико-химическими свойствами. Открытие многих новых элементов с помощью спектрального анализа, пополняя их список, побуждало многих химиков заняться их классификацией, и были даже сделаны многие попытки связать эту классификацию с атомными весами, но попытки были односторонни и искусственны. Настоящий периодический закон как общий закон природы был открыт и разработан Дм. Ив. Менделеевым.

На нем мы остановимся. Напомню, что основателем настоящей химической теории о построении тел из атомов был, как известно, Дальтон; его теория считалась, однако, удачною гипотезою для объяснения закона кратных отношений, а также химических эквивалентов, которые некоторое время смешивались с атомными весами; дальнейшее понятие об атомах стало обособляться от понятия об эквивалентах (благодаря применению закона Авогадро, хотя и по настоящее время некоторые ученые смешивают эти понятия и даже числа), особенно когда окончательно выяснилась различная эквивалентность атомов. Недоставало, однако, общего закона, связывающего величины атомов с их свойствами; веса атомов представлялись чем-то случайным; и когда периодический закон был найден и выражен Менделеевым в естественной классификации — тогда только можно было считать научно установленным факт индивидуальности и независимого существования неделимых химических частиц, т. е. атомов, построенных, как и все сущее, на определенных и непреложных законах природы. Таким [18] образом, периодический закон и основанная на нем Д. И. Менделеевым классификация элементов заканчивает и, так сказать, закрепляет вопрос об атомном строении материи и является, таким образом, всеобщим законом природы.

Чтобы выработать такой закон, необходимо было умственно восполнить те пробелы, которые существовали в рядах элементов; а некоторые атомные веса, чтобы подвести их под закон, пришлось изменить, что несравненно более соответствовало их химическим свойствам. Таким образом, создание новой системы не было каким-нибудь арифметическим сопоставлением атомных весов, которым ученые того времени занимались. Хотя уже с самого начала периодический закон, разработанный Д. И. в первые годы существования нашего Общества, в 1869—1871, обратил внимание ученого мира, но новизна его, перемена в атомных весах, предложенная автором, и предсказания новых элементов встречены были с некоторым недоверием, и, как всякий великий шаг в науке, не сразу выдвинулось все значение этого закона. Но когда один за другим стали открывать элементы, предсказанные системою Д. И., сначала галлий (его экаалюминий), затем скандий (экабор) и, наконец, германий (его экасилиций) и сами ученые, открывшие их, признали их полное тождество с предсказанными элементами, тогда (еще после первых двух) только вполне было оценено все великое научно-философское значение периодического закона {и} системы химических элементов. Открытием и применением этого закона может гордиться уже не только наше Русское Химическое Общество, но и наша наука, т. е. химия вообще. До этого времени ничего подобного химия предсказывать не могла; как я уже сказал, атомные веса, кроме некоторых правильностей в сходных группах элементов, представляли какое-то случайное скопление величин и открытие нового элемента встречалось более или менее равнодушно, как новый факт, не

приносивший ничего важного для успехов науки; но раз был высказан такой закон, которому атомные веса как старых, так и еще неизвестных элементов должны были подчиняться *, то интерес вновь открываемых эле[19]ментов, а также и исследований, имевших целью исправить неточные определения некоторых атомных весов (например, теллура), а другие совсем изменить, — все эти исследования, говорю я, приобретали особенный интерес. Одним словом, открытие периодического закона составило эпоху в истории развития химии, вызвало множество новых исследований, породивших уже целую литературу. Это новое научное движение отразилось, конечно, и на работах наших сочленов. Некоторые представили свои теоретические соображения, как, например, Базаров, указавший на известную правильность роста атомных весов в системе Дм. Ив. Менделеева, а именно, что соотношение весов соседних элементов попеременно то возрастает, то уменьшается. Проф. Флавицкий развил некоторые применения периодической системы, а именно идею правильного возрастания атомности (или соединяемости) элементов по кислороду, и предложил все химические формы соединений привести к кислородным и гидратным формам. Появились исследования, которые если и не были, может быть, вызваны собственно периодической системой, но на опыте доказали связь хода химических реакций с атомными весами элементов и их соотношениями между собою. Укажем на интересное исследование проф. Густавсона о двойных обменах в отсутствие воды (именно между ангидридными формами). Это оригинальное исследование почти вовсе неизвестных химических явлений (попутно приведшее к открытию четырехиодистого углерода) показало ясную зависимость распределения галоидных элементов, преимущественно хлора и брома, от атомного веса связывающих их элементов; предел обмена хлора на бром шел почти всегда в сторону элемента с наибольшим атомным весом. Вскоре после этого явился целый ряд исследований проф. Потылицына о явлениях взаимного замещения галоидов также сухим путем при несколько возвышенной температуре.

* Некоторые ученые сравнивали предсказание новых элементов, сделанное Д. И. Менделеевым, с предсказанием Леверье новой планеты (Нептуна), но тут нет близкой аналогии. Предсказание Леверье, не отнимая у автора его высокой научной заслуги, доказало еще раз совершенство самой астрономии как науки, давно уже, и особенно со времен Ньютона, предсказывающей ход явлений на основании непреложных законов механики. Ничего по[19]добного химия в вопросе об элементах не имела, и, чтобы предсказать существование новых элементов с известным атомным весом и с заранее указанными физико-химическими свойствами, требовалось еще создать ту систему, приложением которой можно было бы предсказывать. Эту-то систему и создал Д. И. Менделеев (прим. Бекетова).

Исследования эти привели к двум весьма важным результатам: во-первых, они совершенно ясно доказали, что так называемый закон наибольшей работы Бертело не может быть применен без известных ограничений и оговорок и что, так сказать, навстречу ему [20] идет закон распределения элементов в зависимости от масс и температуры. Хотя уже и многие другие изученные явления привели к аналогичным результатам, но нигде так ясно это отступление от закона наибольшей работы, которому сам автор придавал слишком абсолютное значение, не выразилось с такою ясностью; этим и объясняется, почему исследования проф. Потылицына не только обратили на себя всеобщее внимание ученых, но подняли горячий спор и вызвали даже новые исследования со стороны автора закона, т. е. знаменитого французского химика Бертело. Конечно, общий смысл закона наибольшей работы и значение его для предсказания главного хода химических реакций сохранился, но самый закон полнее разъяснился и выяснились условия его применимости. С этой точки зрения исследования нашего сочлена проф. Потылицына имеют несомненно важное значение в науке. Другой важный результат исследования проф. Потылицына взаимных вытеснений галоидов — это открытая им количественная законность предела замещения хлора бромом, а именно зависимость этого предела от атомного веса металлического элемента; оказалось, что чем более этот атомный вес, тем более хлора замещается бромом — коэффициент замещения, деленный на атомный вес, представляет величину постоянную. Это, сколько я припомню, первый случай, где ход химической реакции и самый ее коэффициент заранее может быть вычислен по атомному весу элемента, и, следовательно, исследование это может служить новым доказательством преобладающего значения атомного веса для определения физико-химических свойств элементов, а следовательно, и для их классификации» («Русское Химическое Общество. XXV (1868—1893). Отчет об экстренном общем собрании Русского Физико-Химического Общества 6 ноября 1893 г.», СПб., 1894, стр. 17—20). (*Стр. 423*)

К доб. 2u. Это доб. составлено из «Вступлений» (предисловий) к отдельной книге, в которой были объединены два Лондонских чтения (**ст. 13** и **доб. 1h**). Книга выходила двумя изданиями и, соответственно, имела два «Вступления». (*Стр. 423*)

К изд. 1. Первоначально книга называлась: «Добавление к Основам химии. Два Лондонских чтения Д. Менделеева. — Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона и Периодическая законность химических элементов». (СПб., тип. В. Демакова, 1889, 59 стр.). Здесь вступление к изд. 1 печатается по изд. 2 (1895 г.). В «Списке моих сочинений» по поводу откликов на Лондонские чтения, имевших место

в английской печати в 1889 г., сказано: „The Chemist and Druggist, 1889, p. 786. Портрет и о периодическом законе“. «Мой портрет, приложенный к „Nature“ в 1889 и моя биография писана Thorpe, июня 27, 1889 г., „Nature“». «Эти две и предшествующая статьи очень характерны; признаться, я их до сих пор не читал и очень был удивлен, прочтя теперь, но боже сохрани — обольщаться» (Архив, т. I, стр. 95) (см. портрет в этом томе на *стр. 418*).

О том, что Менделеев собирался издавать свои работы по общетеоретическим вопросам книги в виде дополнений к «Основам химии», см. в предисловии к изд. 5 «Основ химии» (стр. VI, прим.), на обложке которого книга «Два Лондонских чтения» указана как «Добавление к Основам химии». Позднее (изд. 6 «Основ химии», 1895 г.) Менделеев отказался от этой идеи.

Отзывы об изд. 1 «Двух Лондонских чтений» были напечатаны в «Сыне отечества», № 247, 1889, стр. 2 (за подписью: В. Швецов), в «Русской мысли», № 11, 1889, отд. III, стр. 485 и в «Мире Божьем», № 3, 1894, стр. 165 (за подписью: С. Сазонов).

Некоторые сведения о поездке Менделеева в Лондон в 1889 г. можно найти в воспоминаниях его жены, которая ездила вместе с ним (см. А. И. Менделеева. Менделеев в жизни, 1928, стр. 100—116).

Вступление к книге (с добавлением «К 1-му изданию») было перепечатано в изд. 2 этой же книги (1895 г.). Оно вошло в т. II Сочинений (стр. 342—347). (*Стр. 423*)

К стр. 12. В связи с болезнью сына Менделеев вынужден был срочно вернуться в Россию и не мог присутствовать на чтении. (*Стр. 428*)

К изд. 2. Это — предисловие (или «вступление») к изд. 2 книги, вышедшей под названием «Два Лондонских чтения». Здесь оно печатается по этому тексту. В книге оно названо «Ко 2-му изданию», под общим заглавием «Вступление». В «Списке моих сочинений» изд. 2 значится и о нем сказано: «Повторение № 171, 164 и 165. С добавлением в предисловии, что надо заметить» (Архив, т. I, стр. 101). Указанные номера соответствуют **ст. 13, доб. 1h** и предисловию к изд. 1 этой книги. В тексте изд. 2 автор сделал несколько дополнений и приписок, оговорив их в примечаниях.

Вступление к изд. 2 книги впоследствии не воспроизводилось. (*Стр. 429*)

К доб. 3и. Здесь приведены четыре выступления Менделеева по поводу работ русских ученых, сообщенных на заседаниях РФХО и посвященных толкованию периодической системы элементов. Три из этих сообщений были сделаны самим Менделеевым (от имени авторов работ — Пелопидаса, Прокофьева и Чичерина), а к четвертому сообщению (Базарова) он сделал добавление. В фигурных скобках поставлены выдержки из текстов самих сообщений в целях связности изложения. (*Стр. 432*)

К выступлению в мае 1883 г. Работа Пелопидаса, сообщенная Менделеевым на заседании РХО, прокомментирована выше (см. доп. комментарии к **стр. 51 ст. 13**) (*Стр. 432*)

К выступлению в ноябре 1883 г. Работа Прокофьева была сделана в том же направлении, как и работа Пелопидаса. В трудах Менделеева ссылки на нее отсутствуют, и она впервые воспроизводится после ее публикации в ЖРФХО. (*Стр. 432*)

К выступлению 1886 г. Работа Базарова, сообщенная на заседании РХО, по которой выступил в прениях Менделеев, прокомментирована выше (см. доп. комментарии к **стр. 58 ст. 13.**). (*Стр. 433*)

К выступлению 1888 г. Работа Чичерина, сообщенная Менделеевым на заседании РХО, прокомментирована выше (см. доп. комментарии к **стр. 47 ст.** 13). (*Стр. 433*)

Кроме того, здесь помещены отзыв Менделеева на работу Арнольдова, касающуюся природы тяготения, и текст приветствия по случаю юбилея атомной теории.

К отзыву о работе Арнольдова. Этот отзыв обнаружил А. А. Макареня в Госархиве Свердловской обл., фонд № 137. (*Стр. 435*)

{К приветствию по случаю столетия атомной теории}

Оно было составлено Менделеевым и послано в Манчестер от имени РФХО. Оно перекликается с тем, что было сказано о Дальтоне раньше (см. **ст.** 13). Комментарием к нему может служить статья «Юбилей атомной теории и русские химики» (Вестник Ленинградского университета, 1954, № 5, ст. 177—184). (*Стр. 435*)

ХРОНОЛОГИЧЕСКИЙ ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К ОТКРЫТИЮ И РАЗРАБОТКЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

I. ПОДГОТОВКА

Работы, послужившие подготовкой к открытию периодического закона. 1855—1868 гг.

1. «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855 г.), 1856 г. Первая (студенческая) диссертация. [**1j**]
2. «Изоморфизм и гомеоморфизм» (1 февраля 1856 г.). Автореферат. [**1k**]
3. «Удельные объемы» (1856 г.), ч. 1, 1856 г. Магистерская диссертация. [**2j**]
4. «Положения, избранные для защищения на степень магистра химии» (9 сентября 1856 г.). [**2j**]
5. «Удельные объемы», ч. 2 и 3 (октябрь 1856 г.). [**2k**]
6. «Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений» (1859—1860 гг.), 1860 г. [**3k**]
7. «Химический конгресс в Карлсруэ». Письмо А. А. Воскресенскому (7 сентября 1860 г.), 2 ноября 1860 г. [**3j**]
8. «Опыт теории пределов органических соединений» (2 августа 1861 г.), 1861 г. [**4j**]
9. «Органическая химия», изд. 1, 1861 г.; изд. 2, 1863 г. [**4k**]
10. «Рассуждение о соединении спирта с водою». Докторская диссертация (1 декабря 1864 г.), 1865 г. [**1l**]
11. Лекции по общей химии в Петербургском университете (?) в 1867/68 г. (?). [**1n**]

12. «Лекции органической химии в Технологическом институте в 1868 г.», 1868 г. [**2n**]
13. Об открытии гидрата $NaCl \cdot 10H_2O$. Реферат (6 декабря 1868 г.), 1869 г. [**1t**]
14. «Основы химии», вып. 1, изд. 1 (1868 г.), 1868 г. [**1a**] [**1o**]
15. «Основы химии», вып. 2, изд. 1 (1868 г.), 1869 г. [**2o**]

II. ОТКРЫТИЕ

Работы, посвященные открытию периодического закона. 1869—1871 гг.

16. «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (17 февраля 1869 г.), 1 марта 1869 г. [**1**]
17. «Соотношение свойств с атомным весом элементов» (6 марта 1869 г.), 1869 г. [**2**]
18. Соотношение свойств с атомным весом элементов. Реферат (6 марта 1869 г.), 1869 г. [**1i**]
19. «Основы химии», ч. 1, изд. 1. Предисловие с «Опытом системы элементов» (март 1869 г.), 1869 г. [**1a**] [**3o**]
20. «Программа химии для публичного курса» (апрель 1869 г.). [**4n**]
21. «Об атомном объеме простых тел» (23 августа 1869 г.), 1870 г. [**3**]
22. Об атомном объеме простых тел. Реферат (23 августа 1870 г.), 1870 г. [**1i**]
23. «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов» (2 октября 1869 г.), 1870 г. [**4**]
24. О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов. Реферат (2 октября 1869 г.), 1870 г. [**1i**]
25. «О законе теплоемкости и о сложности угольной частицы» (6 ноября 1869 г.), 1870 г. [**1m**]
26. О законе теплоемкости и о сложности угольной частицы. Реферат (6 ноября 1869 г.), 1870 г. [**2i**]
27. «О вычислении теплоемкости химических соединений». Реферат (6 ноября 1869 г.), 1870 г. [**1m**]
28. «Основы химии», вып. 3, изд. 1 (1869—1870 гг.), март 1870 г. [**4o**]

29. Об аммиачнометаллических соединениях. Реферат (5 марта 1870 г.), 1870 г. **[2i]**
30. «О месте церия в системе элементов» (24 ноября 1870 г.), 1871 г. [**5**]
31. «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств не открытых элементов» (29 ноября 1870 г.), 1871 г. [**6**]
32. О естественной системе элементов. Реферат (3 декабря 1870 г.), 1871 г. [**1i**]
33. Лекции по химии, Спец. курс(?) (1870/71 г.) [**3n**]
34. Публичная лекция по геохимии (18 января 1871 г.). [**4n**]
35. «Основы химии», вып. 4, изд. 1 (1870—1871 гг.), февраль—март 1871 г. [**1b—3b**] [**5o**]
36. «Естественная система элементов Д. Менделеева» (10 февраля 1871 г.). Таблица приложена к ч. 2 изд. 1 «Основ химии», 1871 [**1a**]
37. «К вопросу о системе элементов» (март 1871 г.), 1871 г. [**1c**]
38. «Периодическая законность химических элементов» (июль—август 1871 г.), 1871 г. [**7**]
39. Об удельном объеме хлористых соединений и о кристаллизационной воде. Рефераты (21 и 24 августа 1871 г.), 1871 г. [**2i**]
40. Об изоморфизме фтористых соединений. Выступление 24 августа 1871 г.), 1871 г. [**2i**]
41. Публичные лекции по общим вопросам химии (сентябрь—октябрь 1871 г.) [**4n**]
42. «Заметка о перекисях» (октябрь 1871 г.), 1871 г. [**8**]
43. «О некоторых так называемых молекулярных соединениях» (ноябрь (?) 1871 г.). [**2l**]
44. «О полимеризации в минеральных веществах» (ноябрь (?) 1871 г.). [**2m**]
45. «О весе атома иттрия» (2 декабря 1871 г.). [**9**]
46. Об атомном весе иттрия. Реферат (2 декабря 1871 г.), 1872 г. [**2i**]

III. ПРОВЕРКА

Работы, посвященные дальнейшей разработке и подтверждению периодического закона. 1872—1894 гг.

47. «Основы химии», ч. 2, изд. 2 (август 1872 г.), 1872 г.; ч. 2, 1873 г. [2a] [1—4p]
48. Публичные лекции по химии (сентябрь 1872 г.). [4n]
49. О проверке законов Ньютона на малых расстояниях. Реферат (12 октября 1872 г.), 1873 г. [2t]
50. «О применимости периодического закона к церитовым металлам» (февраль 1873 г.), 1873 г. [10]
51. О применимости периодического закона к церитовым металлам. Реферат (1 марта 1873 г.), 1873 г. [1i]
52. «Растворы. Курс теоретической химии», читанный в Петербургском университете (1873/74 г.), 1875 г. [5n]
53. О криогидрате $NaCl \cdot 10H_2O$. Реферат (6 марта 1875 г.), 1875 г. [1t]
54. «Заметки по поводу открытия галлия» (1875 г.), 1875 г. [11]
55. Об открытии галлия. Рефераты (4 и 6 ноября 1875 г.), 1875 г. [1i]
56. «Два публичных чтения о спиритизме» (24 и 26 апреля 1876 г.), 1876 г. [4n]
57. «Основы химии», ч. 1, изд. 3 (июнь 1877 г.); ч. 2. 1877 г. [3a] [1—3q]
58. «О происхождении нефти» (1876 г.), 3 ноября 1877 г. [4]
59. Периодический закон. Письмо Кеневиллю (март 1879 г.), 1879 г. [2c]
60. «К истории периодического закона» (4 апреля 1880 г.), 1880 г. [3c]
61. «Основы химии», ч. 1, изд. 4 (сентябрь 1881 г.), 1881 г.; ч. 2 (январь 1882 г.), 1882 г. [4a] [1—3r]
62. «Заметки о „редких“ металлах и периодическом законе». Реферат (8 октября 1881 г.), 1881 г. [12]
63. Надсерная кислота Бертло. Реферат (12 ноября 1881 г.), 1881 г. [2i]

64. О законе замещений. Реферат (2 декабря 1882 г.), 1883 г. [**2i**]
65. О работах Пелопидаса (5 мая 1883 г.) и Прокофьева (3 ноября 1883 г.), 1883 г. [**3u**]
66. Заметка о растворах. Реферат (5 января 1884 г.), 1884 г. [**1t**]
67. Отношение плотности растворов к частичному весу солей. Реферат (2 февраля 1884 г.), 1884 г. [**1t**]
68. Некрологическая заметка о Дюма. Реферат (3 мая 1884 г.), 1884 г. [**1u**]
69. «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры» (июль—сентябрь 1884 г.), 1884—1885 гг. [**3l**]
70. О единстве вещества в связи с периодическим законом. Реферат (9 января 1886 г.), 1886 г. [**1f**]
71. Выступление по сообщению Базарова «Об атомных весах элементов» (6 ноября 1886 г.), 1886 г. [**3u**]
72. «Лекции теоретической химии на Высших женских курсах» (1886/87 г.), 1886—1887 гг. [**6n**]
73. Об определенных соединениях в растворах. Реферат (7 мая 1887 г.), 1887 г. [**1t**]
74. Добавление к сообщению Чичерина о системе щелочных металлов (4 февраля 1888 г.), 1888 г. [**3u**]
75. «Исследование водных растворов по удельному весу» (март—октябрь 1887 г.), 1887 г. [**4l**]
76. «Основы химии», изд. 5 (май 1889 г.), 1889 г. [**5a**] [**1s**]
77. «Попытка приложения одного из начал естественной философии Ньютона» (19 мая 1889 г.), 1889 г. [**1h**]
78. «Периодическая законность химических элементов». Фарадеевское чтение (23 мая 1889 г.), 1889 г. [**13**]
79. «Два Лондонских чтения», изд. 1. Предисловие (12 июля 1889 г.), 1889 г. [**2u**]
80. «Заметка о диссоциации растворенных веществ», 1889 г. [**2t**]
81. О растворимом серебре Кэри Ли. Реферат (1 февраля 1890 г.), 1890 г. [**2t**]
82. «По поводу открытия азотистоводородной кислоты N^3H» (27 октября 1890 г.), 1890 г. [**5l**]


83. «Вещество», 1892 г. [**2h**]
84. «Вес атомов», 1892 г. [**1d**]
85. О 25-летии Русского Химического Общества. Вступительное слово (6 ноября 1893 г.).
86. Привет от англичан русским химикам. Письмо в редакцию (9 ноября 1893 г.), 1893 г.
87. По поводу четверти века периодического закона. Выступление (3 марта 1894 г.), 1894 г. [**1u**]

IV. ТРУДНОСТИ

Работы, связанные с преодолением трудностей, возникших перед периодическим законом. 1895—1906 гг.

88. «Основы химии», изд. 6 (21 февраля 1895 г.), 1895 г. [**6a**] [**2g**] [**2s**]
89. Об аргоне. Реферат (2 марта 1895 г.), 1895 г. [**1g**]
90. «Два Лондонских чтения», изд. 2. Предисловие (27 апреля 1895 г.), 1895 г. [**2u**]
91. Об аргоне. Реферат (2 ноября 1895 г.), 1895 г. [**1g**]
92. «Периодическая законность химических элементов», 1898 г. [**14**]
93. «Золото из серебра», 1898 г. [**2f**]
94. О положении редкоземельных элементов в периодической системе. Выступление (21 декабря 1901 г.), 1902 г. [**3f**]
95. «Попытка химического понимания мирового эфира» (октябрь 1902), 1902 г. [**3g**]
96. «Основы химии», изд. 7 (27 ноября 1902 г.), 1903 г. [**7a**] [**3s**]
97. Приветствие по случаю столетия атомной теории (15 апреля 1903 г.) [**2u**]
98. Отзыв на работу Арнольдова (31 мая 1903 г.) [**2u**]
99. «Элементы», 1904 г. [**2d**]
100. «Попытка химического понимания мирового эфира». Предисловие (июль 1905 г.), 1905 г. — в комментариях к [**3g**]
101. «Основы химии», изд. 8 (июль 1905 г.), 1906 г. [**15**] [**8a**] [**1e—5e**] [**4f**] [**4g—5g**] [**3h—5h**] [**4s**]

ОБЩАЯ СХЕМА РАБОТ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К ОТКРЫТИЮ И РАЗРАБОТКЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА





КОММЕНТАРИИ К «ХРОНОЛОГИЧЕСКОМУ ПЕРЕЧНЮ» И «ОБЩЕЙ СХЕМЕ» РАБОТ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Одна из особенностей истории открытия периодического закона состояла в том, что его подготовкой, а затем дальнейшей разработкой занимался сам автор открытия на протяжении более чем полувека. За этот отрезок времени естествознание сделало гигантский шаг вперед, особенно в области учения о веществе. Научный прогресс затронул прежде всего учение об атомах и химических элементах, причем весь этот прогресс совершался на основе все более глубокого познания закона, открытого Менделеевым. Естественно, что Менделеев не мог пройти мимо этих исключительно важных событий, которые прямо касались его открытия; он реагировал на эти события в своих выступлениях как устных, так и печатных, каждый раз стараясь теоретически обобщать новые данные физики и химии под углом зрения периодического закона. В результате образовалось богатейшее научное наследие, оставленное Менделеевым в части, касающейся периодического закона.

Открытие периодического закона явилось центральным событием в деятельности Менделеева как ученого не только потому, что это был кульминационный пункт в его творчестве, но и потому, что оно связало собою все основные линии, по которым развивалась его научная мысль.

10 июля 1905 г., подводя общие итоги своей многолетней (полувековой) научной деятельности, Менделеев сделал дневниковую запись: «Всего более четыре предмета составили мое имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и «Основы химии». Тут все мое богатство. Оно не отнято у кого-нибудь, а произведено мною, это мои дети, и ими, увы, дорожу сильно, столько же, как детками» (Архив, т. I, стр. 34).

Указанные «четыре предмета» глубоко связаны между собой, причем внутренним стержнем их взаимной связи является периодический закон.

Он лежит в самом фундаменте главного произведения Менделеева — «Основы химии» — и связан с ним самым неразрывным образом. Можно сказать, что «Основы химии» это — воплощение периодического закона в конкретном химическом материале, преломление всей химии через призму данного закона. Кроме периодического закона, в «Основах химии» нашли свое отражение (правда, несравненно меньшее) и остальные два предмета — исследование газов и понимание растворов как ассоциаций. Тем самым через «Основы химии» оба эти предмета связываются и с периодическим законом, поскольку он служит теоретическим фундаментом для названной книги. Но несравненно более глубокая их связь с периодическим законом, по существу, раскрывается при более внимательном изучении истории открытия и дальнейшей разработки периодического закона.

Все исследование упругости газов, начиная с 1872 г. (точнее, с 14 декабря 1871 г.), было вызвано стремлением Менделеева отыскать «мировой эфир», а в связи с этим как бы «раздвинуть» свою периодическую систему в сторону элементов, более легких, чем водород. Вместе с тем эти же исследования были связаны с попыткой выяснить, хотя бы в первом приближении, природу тяготения (на примере гипотетического «легчайшего» элемента — мирового эфира), а тем самым и природу атомного веса, играющего роль аргумента в функциональном выражении периодического закона. Однако на деле такого рода исследования увели мысль ученого весьма далеко от непосредственной разработки периодического закона: с одной стороны — к собственно физическим исследованиям а в связи с этим — к изучению атмосферных (метеорологических) явлений и стратосферы и еще далее, в область практических вопросов воздухоплавания и сопротивления жидких сред, с чем были связаны и работы Менделеева в части кораблестроения; с другой стороны — к теории и практике измерительного дела (метрологии), в частности, точного взвешивания, причем работы ученого в этой области особенно широко и плодотворно развернулись в «палатский» период его научной деятельности. Разумеется, нет никакой возможности полностью отразить здесь всю эту мощную ветвь научного творчества Менделеева, выросшую первоначально как ответвление от основного «ствола» — от разработки периодического закона.

Точно так же основные идеи *гидратной теории растворов* (трактующей растворы как химические ассоциации) теснейшим образом связаны с периодическим законом. Дело в том, что Менделеев отрицал резкое различие между так называемыми атомными и молекулярными соединениями, и, в свою очередь, между ними, как соединениями определенными, и растворами, как неопределенными соединениями. Связывая все эти соединения между собой, он стремился повсюду найти одни и те же законы химизма, законы постоянных и кратных отношений. В частности, значительную часть своих работ

Менделеев посвятил выяснению того, что так называемые молекулярные соединения элементов (аммиачно-металлические и вообще комплексные, а также соединения с кристаллизационной водой), подобно обычным атомным соединениям, например окислам, подчиняются периодическому закону. К числу такого рода работ Менделеева относятся рефераты сообщений, значащиеся в «Перечне» за № 29 и 39 (**доб. 2i**), **доб. 21**, где содержится обобщение и дальнейшее развитие обоих предыдущих сообщений, **доб. 51** и др. Кроме того, сюда же относится ряд мест в первом и последующих изданиях «Основ химии», особенно в гл. XX, которая в изд. 1 и 2 носила название «Двойные соли и аммиачные соединения платины и ее аналогов».

С трактовкой молекулярных соединений в свете периодического закона связывается у Менделеева представление о растворах как неопределенных соединениях, в которых, по сути дела, скрыты те же прерывистые, кратные отношения, как и в обычных определенных соединениях. Тем самым и эта область химических (точнее сказать физико-химических) явлений охватывалась, согласно воззрениям Менделеева, общими законами химии: через молекулярные соединения, подчиняющиеся, по его убеждению, периодическому закону, ученый перебрасывал мост от периодического закона к растворам, понимаемым как химические ассоциации.

То же касается и другой работы (**доб. 2m**), также ставящей задачу распространить периодический закон на область более сложных химических соединений, а именно — полимерных.

Задачей распространения открытого закона на всю область химических соединений, включая комплексные (молекулярные) и полимерные (в частности, кремнеземные), Менделеев вплотную занимался в 1870—1871 гг.; впоследствии (в 80-х годах XIX в.) он перешел к специальному исследованию свойств, состава и строения водных растворов, продолжая тем самым ту линию, которую он наметил в 1865 г. в докторской диссертации «О соединении спирта с водою» (**доб. 11**). Переход от изучения молекулярных соединений, в частности с кристаллизационной и гидратной водой, к изучению водных растворов совершился у Менделеева в том же порядке ответвления от основной проблематики его научного творчества, как это произошло у него с переходом от поисков мирового эфира к специальному исследованию газов.

Таким образом, в четыре предмета, которые Менделеев отметил в 1905 г. как составившие его имя, входят: *основной стержень* всего научного творчества ученого (периодический закон), затем два *ответвления* от этого закона (исследование газов и понимание растворов как ассоциаций) и, наконец, его наиболее полная *реализация* («Основы химии»). Приведенная выше характеристика, данная Менделеевым основным итогам всей его научной

деятельности, может быть с полным правом отнесена к тем его работам, которые собраны в настоящем двухтомнике.

В приведенный выше «Хронологический перечень» включены — целиком или в выдержках — все труды Менделеева, вошедшие в оба тома настоящего издания. Но если в этих томах они расположены в тематическом порядке, то в «Перечне» — строго хронологически. В квадратных скобках (жирными цифрами) указаны порядковые номера соответствующих работ согласно их расположению среди основных статей (номера без букв) и добавлений (номера с буквами-индексами). В кавычки поставлены лишь те названия, которые дал своим работам сам Д. И. Менделеев.

Все работы располагаются в *хронологическом* порядке. При этом по возможности учитываются три момента: а) когда данная работа писалась, б) когда она была закончена или доложена на соответствующем заседании и в) когда она была опубликована в печати. Дата (год) выхода работы из печати обычно указывается без скобок; даты написания работы или ее сообщения, а также даты, стоящие в предисловии или конце работы, ставятся в скобки. При определении хронологической последовательности учитывается в первую очередь год окончания и сообщения данной работы, затем — год выхода ее из печати.

В структуре «Перечня» нашло отражение то, что открытие периодического закона явилось кульминационным и вместе с тем поворотным пунктом в развитии научной деятельности Менделеева. Действительно, вокруг этого открытия группировались, по существу, все основные и большинство не основных теоретических работ великого ученого. В годы, предшествовавшие открытию периодического закона, творческая мысль Менделеева была сосредоточена на изучении отдельных сторон всеобъемлющей, но тогда еще не найденной, закономерной связи, охватывающей все элементы со всеми их свойствами, постепенно приближаясь к открытию этой связи. Далее следовало само открытие, его разработка и всестороннее обоснование. В последующие годы мысль Менделеева была направлена на дальнейшее развитие сделанного открытия и его практическую проверку. Наконец, последние годы жизни и деятельности Менделеева были связаны с защитой и новым обоснованием периодического закона, в чем возникла необходимость, поскольку начались великие открытия в физике, вызвавшие коренную ломку основных физических и химических понятий.

В соответствии с этим «Перечень» разделяется на четыре части, отвечающие четырем основным этапам исследований Менделеева, связанным с периодическим законом.

Часть I охватывает работы, послужившие подготовкой к открытию периодического закона (1855—1868 гг.); в них показана *подготовка*, т. е. *приближение к открытию закона*. Часть II включает работы, посвященные

непосредственно открытию периодического закона (1869—1871 гг.); в них отражен процесс самого *открытия закона, его познания*. Часть III объединяет работы, посвященные дальнейшей разработке и подтверждению периодического закона в годы, предшествовавшие «новейшей революции в естествознании» (1872—1894 гг.); в них отражены *проверка и утверждение закона в науке*. Часть IV представляет работы, вышедшие в годы начавшейся революции в физике и связанные с необходимостью преодолеть возникшие перед периодическим законом трудности (1895—1906 гг.); в них видны проведенные в ходе развития самой науки *новые испытания закона*.

Последовательная связь работ, включенных в «Перечень», и их развитие одних из других представлены в «Общей схеме». Здесь основная «магистраль» открытия и последующей разработки периодического закона изображена жирными линиями; другие, более частные, подчиненные ей направления и области исследования изображены тонкими линиями, причем сплошными — на стадиях после открытия закона и охвата им данного направления, пунктирными — на подготовительной стадии или до охвата данного направления периодическим законом. «Четыре стороны дела», разработка которых привела к открытию закона, показаны жирными прерывистыми линиями.

В жирные прямоугольники поставлены номера основных статей, в кружки — номера дополнений. Точки, стоящие около номера, означают, что к данному сообщению относится реферат, помещенный в **доб. 1i**; некоторые рефераты, выступления и программы обозначены порядковыми номерами согласно «Перечню», так как иначе они обозначались бы одинаково. По горизонтали указываются годы, а для этапа II — и месяцы, к которым относятся соответствующие работы.

Назначение «Схемы» — дать возможность читателю охватить общую взаимосвязь и развитие работ Д. И. Менделеева, относящихся к подготовке открытия, открытию периодического закона, его проверке и утверждению в науке. Разумеется, что в «Схеме» невозможно было отразить в деталях все связи, переходы и переплетения между названными работами, и по необходимости пришлось ограничиться лишь главнейшими из них. О некоторых из тех связей, которые не нашли своего отражения в данной «Схеме», будет сказано ниже, при комментировании соответствующих работ Менделеева.

I. Подготовка. 1855—1868 гг. В течение этих 14 лет Менделеев упорно накапливал факты, относившиеся к самым различным областям химии и физики и впоследствии послужившие предпосылками к открытию периодического закона. Это открытие как раз и явилось обобщением и объяснением того опытного материала, который дали многочисленные частные

исследования, проведенные Менделеевым на данном (подготовительном) этапе.

В «Основах, химии» начиная с изд. 3 (стр. 829) и до изд. 8 включительно (см. **ст. 15,** *стр. 274* в основном томе), Менделеев называет четыре стороны дела, т. е. стороны сходства между элементами, важные для естественной систематики элементов. Такими сторонами были: а) изоморфизм, б) отношение удельных объемов сходственных соединений, в) состав солеобразующих окислов и других соединений элементов и г) отношение в весе атомов элементов (см. «Схему»).

В часть I «Перечня» вошли некоторые работы, сделанные Менделеевым до открытия периодического закона; в этих работах отразились указанные четыре направления.

Первое направление (изоморфизм) было исторически первой областью, с изучения которой сам Менделеев начал систематически исследовать свойства, сходство и взаимоотношения элементов (после окончания Главного педагогического института в СПб. в 1855 г.). Этой теме была посвящена первая (студенческая) диссертация Менделеева (**доб. 1j** и **1k**).

Второе направление (удельные объемы), о котором сказано в «Основах химии», было второй областью, которую Менделеев стал разрабатывать вслед за изучением изоморфизма и в непосредственной связи с ним как его прямое продолжение (см. «Схему»). Удельным объемам была посвящена вторая (магистерская) диссертация Менделеева (1856 г.) (**доб. 2j** и **2k**)

Третье направление (формы окислов) представлено работами Менделеева по теории пределов, с которой тесно связано позднейшее представление о высших («предельных») водородных и солеобразующих кислородных соединениях. Это — работа 1861 г. (**доб. 4j**) и некоторые разделы «Органической химии» (**доб. 4k**), а также лекции по органической химии, читанные в 1868 г. (**доб. 2n**).

Четвертое направление (изучение отношений атомных весов элементов) представлено работами 1859—1860 гг., в которых выяснялась зависимость физических свойств от массы частиц (**доб. 3k**), и главным образом откликом Менделеева на установление в 1860 г. истинных атомных весов на Международном съезде химиков в Карлсруэ (**доб. 3j**); сюда же относятся отчасти и некоторые разделы «Органической химии», а также отдельные места вып. 1 изд. 1 «Основ химии» 1868 г. (**доб. 1о и 1а**) и вып. 2 той же книги (**доб. 2о**), который писался в 1868 г., а вышел в свет в марте 1869 г., в первые дни после открытия периодического закона. Наконец, сюда же следует отнести лекции по химии 1867/68 г. (**доб. 1n**).

К изучению атомных весов и их соотношений Менделеев шел непосредственно от своих работ над удельными объемами (см. «Схему»). Позднее, в «Фарадеевском чтении», он указывал на три ряда данных, послуживших



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. 1855 г.

предпосылками для открытия периодического закона: во-первых, были выяснены с несомненностью истинные атомные веса. Этому вопросу посвящены упоминавшиеся уже выше работы (**доб. 3j, 4k, 1n, 2n и 1o**). Во-вторых, было установлено, что между атомными весами сходственных элементов существует некоторое общее, причем простое соотношение. Приближение к постановке такого вопроса отражено особенно в последней главе вып. 2 изд. 1 «Основ химии» 1868 г., посвященной рассмотрению первой естественной группы элементов из числа всех групп, описываемых в «Основах химии», — группы галогенов (галоидов). Но соотношения в свойствах членов естественных групп Менделеев изучал и раньше: например, сходство кристаллических форм, простых веществ и химических соединений соответственных элементов подробно изучалось им в 1855 г., что представлено в диссертации об изоморфизме (**доб. 1j**) и в ее реферате 1856 г. (**доб. 1k**); соотношения в удельных объемах тех же веществ в пределах отдельных естественных групп представлены в диссертации об удельных объемах 1856 г. (**доб. 2j и 2k**). Но полнее всего этот вопрос изложен в последних двух выпусках изд. 1 «Основ химии» (1870—1871 гг.), вышедших уже после открытия периодического закона, ибо все остальные группы элементов (кроме галоидов) излагались именно в них.

В-третьих, предпосылкой к открытию периодического закона, как это указывается в «Фарадеевском чтении», послужило накопление к концу 60-х годов таких новых сведений о редких элементах, которые обнаруживали их разносторонние связи как между собою, так и с другими элементами. В «Основах химии» этот вопрос целиком был изложен уже после открытия периодического закона (**доб. 1b и 3o**); он изучался Менделеевым одновременно с написанием «Основ химии». Но и задолго до этого Менделеев изучал некоторые из отношений этих редких элементов, например ванадия. Еще в 1857 г., составляя для Журнала министерства народного просвещения обзоры под общим заглавием «Новости естественных наук», он в одном из них прореферировал работу Раммельсберга над *ванадовой свинцовой рудой*. В этом реферате он отметил сходство кристаллических форм у мышьяковой свинцовой руды (миметезита), фосфорной свинцовой руды (пироморфита), фосфорной кальциевой руды (апатита) и у ванадовой свинцовой руды, хотя, по тогдашним представлениям, формула ванадовой кислоты не соответствовала формулам мышьяковой и фосфорной кислот. Констатируя изоморфизм у перечисленных четырех минералов, Менделеев тем самым приближался к выяснению более глубоких отношений между фосфором, мышьяком и ванадием (см. т. XV, стр. 84—86).

Таковы были четыре основные направления, двигаясь по которым, Менделеев приближался с различных сторон к своему открытию. Но, кроме того, можно назвать еще два научных направления, так или иначе связан-

ных с открытием периодического закона: во-первых, исследование (1859—1860 гг.) капиллярных явлений в их зависимости от веса частиц **(доб. 3k)**, к которому Менделеев пришел непосредственно от изучения удельных объемов и от которого он шел дальше — к изучению атомных весов (см. «Схему»); в непосредственной связи с этими исследованиями возникал более общий вопрос о зависимости физических и химических свойств от массы; во-вторых, в этот период Менделеев начал изучение растворов с целью обнаружения в них определенных соединений, которые впоследствии он пытался неоднократно трактовать с точки зрения периодического закона; ранними работами по растворам, позднее послужившими исходным материалом для такого рода попыток, были докторская диссертация Менделеева (1864—1865 гг.) **(доб. 1l)** и его сообщение об открытии определенного соединения NaCl с H_2O (1868 г.) **(№ 13 в доб. 1t)**.

Работы, предшествовавшие открытию периодического закона, позволяют выяснить, как Менделеев постепенно приближался к нему с различных сторон и как оно вытекло у него из всего огромного запаса фактических данных, собранных и изученных на раннем (подготовительном) этапе его научной деятельности (см. «Схему»). Приближение к этому открытию носило характер неуклонного и все нарастающего развития научной мысли, обогащающейся познанием все новых и новых сторон изучаемого предмета и проникающей все глубже в отдельные проявления еще непознанной в целом общей закономерности.

Такое приближение началось у Менделеева с самой первой его работы, начатой еще в стенах Главного педагогического института **(доб. 1j и 1k)**, и продолжалось из года в год в течение последующих 13 лет, пока он не подошел вплотную к необходимости привести во взаимную связь все познанные частности, объединить их не произвольными построениями, вытекавшими из субъективных соображений «удобства», а из наличия объективной закономерности, присущей самим элементам. Приведение во взаимную связь многочисленных фактов и отдельных сторон непознанной еще закономерности могло быть осуществлено правильно только одним единственным способом — путем открытия такого общего закона, проявлением и следствием которого были все изученные до тех пор частности. Это было объективной основой грандиозного теоретического синтеза, поистине необъятного обобщения, осуществленного Менделеевым в итоге долголетней предварительной работы, которую совершила абстрагирующая мысль ученого. Оба первые выпуска изд. 1 «Основ химии» 1868 г. и в особенности последняя глава вып. 2, посвященная галоидам, показывают, как Менделеев постепенно подходил и вплотную подошел к своему открытию, хотя первоначально он и предполагал описывать элементы в основном в порядке расположения их по значению их атомности **(доб. 1a и 2o)**. Однако, закончив вып. 2 изд. 1

своей книги галоидами (галогенами), Менделеев в дальнейшем должен был перейти к описанию щелочных металлов, которые непосредственно примыкают к галоидам не только по значению их атомности (равной в обоих случаях единице), но и атомных весов. В связи с этим приближение к открытию периодического закона проявилось в еще большей степени при изложении первых трех глав следующего выпуска (вып. 3) того же издания, которые писались в самом начале 1869 г. (о щелочных металлах и теплоемкости), и достигло кульминационного пункта при переходе к гл. 4 (о щелочноземельных металлах). Можно предположить, что, вероятно, именно в этот момент и было сделано открытие периодического закона, как об этом сказано ниже (см. ч. II этого комментария). Но так как основная часть вып. 3 была написана уже после открытия периодического закона, а в свет вып. 3 вышел в 1870 г., то весь этот выпуск вместе с первыми главами, написание которых непосредственно предшествовало или сопутствовало открытию этого закона, включен в ч. II «Перечня».

Таким образом, перечисленные выше работы должны дать читателю общее представление о той громадной подготовительной работе, проведенной Менделеевым в течение 14 лет, предшествовавших открытию периодического закона, дабы у читателя не сложилось ложной мысли, будто открытие этого закона произошло внезапно, случайно, почти без всякой подготовки или даже как бы по наитию, во сне. Эти легенды, не имеющие ничего общего с действительной историей открытия, получили в свое время распространение в нашей литературе и оказались весьма живучими, подобно многим другим историческим вымыслам и анекдотам. Сам Менделеев протестовал против такого легкого, поверхностного отношения к истории сделанного им великого открытия, о чем, в частности, свидетельствуют не только его письменные замечания, но и воспоминания его сотрудницы — О. Э. Озаровской (см. «Д. И. Менделеев по воспоминаниям О. Э. Озаровской», изд. «Федерация», М., 1929).

Приведенными выше соображениями объясняется выделение ч. I «Перечня», в которой отражены, правда весьма кратко, итоги подготовительной работы, проделанной Менделеевым по пути к своему открытию.

II. Открытие. 1869—1871 гг. 17 февраля 1869 г. Менделеев открыл периодический закон, а затем, в последующие три года, развил это открытие от его первой, далеко еще несовершенной формы, именуемой «Опытом системы элементов», до наиболее завершенной (для того уровня научного знания), названной «Периодической системой элементов». В ч. II «Перечня» отражены ход открытия и результаты огромной работы, проделанной творческой мыслью великого ученого в течение указанного трехлетия.

В конце 1860-х годов Менделеев вплотную подошел к своему открытию: все четыре стороны предмета исследования, о которых говорилось выше (см. ч. I данного комментария), были уже подробно разработаны; оставалось сделать решающий шаг — раскрыть внутреннюю связь между накопленным эмпирическим материалом, привести его в *систему*, чтобы тем самым обнаружить существование общей закономерной зависимости между всеми химическими элементами и основными их свойствами (т. е. прежде всего между отмеченными ранее четырьмя сторонами дела). Толчком к поискам такой зависимости послужила вставшая перед Менделеевым в 1867—1868 гг. необходимость изложить курс неорганической химии в систематическом (а не хаотическом) виде перед студентами Петербургского университета. Будучи педагогом-материалистом, Менделеев не мог и не хотел вставать на путь измышления какой-либо произвольной, искусственной, надуманной схемы, которую ради удобства можно было бы положить в основу преподавания химии: такой субъективистский взгляд на задачу изучения химической науки был ему как ученому-естествоиспытателю органически чужд. Менделеев был глубоко убежден, что существуют еще не познанные в то время наукой объективные законы природы, объективные закономерности химических явлений, которые одни только могут составить подлинно научную, естественную основу для правильного построения курса общей химии. Но, встав с самого начала на такой путь, Менделеев логикой самих вещей должен был искать систему для своего курса химии, чтобы связать между собой, во-первых, разобщенные свойства элементов и прежде всего — четыре стороны дела, изученные им, и, во-вторых, ранее изолированные «естественные группы элементов». Последнее достигалось практически в ходе последовательного изложения самого учебного материала курса химии: в конце вып. 2 изд. 1 «Основ химии» (конец 1868 г.) была изложена группа галоидов (сильнейшие неметаллы); в самом начале следующего выпуска (вып. 3) описывались (в первые недели 1869 г.) сильнейшие металлы — щелочные. Тем самым были сопоставлены две наиболее полярные, а потому наименее сближаемые до тех пор группы элементов. При их сопоставлении друг с другом со всей очевидностью выяснялось, что, будучи в качественном отношении резко различными (как только могут быть различны металлы и неметаллы), обе группы сближаются по количественным значениям таких свойств, как атомный вес и атомность, или валентность (ибо галоиды и щелочные металлы считались тогда в равной степени одноатомными). После такого сближения двух групп элементов, осуществленного как бы само собою в ходе изложения «Основ химии», Менделеев уже вплотную подошел к открытию периодического закона. Осталось сделать только один шаг: не доставало признания того, что те отношения, которые были выявлены у *двух* групп (щелочных металлов и



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. 1869 г.

галоидов), имеют *общий* характер и существуют между *всеми* группами, а значит и *всеми* элементами. Такой шаг и был сделан в результате перехода к изложению щелочноземельных металлов вслед за щелочными. Включение в наметившуюся уже систему элементов, охватившую сначала пока только первые две группы, третьей группы явилось заключительным звеном в подготовке великого открытия: количественное накопление все более полно изученных сторон у элементов и их отношений привело к скачку в развитии научной мысли Менделеева и всей химии: 17 февраля 1869 г., сопоставляя естественные группы элементов по величине атомного веса, Менделеев открыл периодический закон. В этом законе нашла свое отражение и связь свойств элементов, т. е. зависимость их от атомного веса, и связь самих естественных групп, сопоставленных в порядке возрастания атомного веса.

Тем самым открытие периодического закона как бы одним ударом (одним и тем же приемом — сопоставлением разных групп по величине атомного веса) решало обе задачи: ликвидировало разобщенность подхода к изучению свойств элементов с «четырех сторон дела» и к рассмотрению групп элементов.

Периодическая система первоначально родилась, как было сказано, в весьма еще несовершенной форме, в форме «Опыта системы элементов» (февраль—март 1869 г.). Завершается рассматриваемый этап в разработке периодического закона созданием наиболее усовершенствованной формы его выражения — «Периодической системы элементов» (июль—август 1871 г.) и распространением ее на соединения кислородные (октябрь 1871 г.), молекулярные и полимерные (ноябрь 1871 г.).

По сути дела основное содержание всего этого этапа можно выразить как переход от первоначального «Опыта системы элементов» к окончательной (для того времени) «Периодической системе элементов». Этот переход складывался из ряда следовавших одна за другой ступеней.

Первая ступень (февраль—март 1869 г.). Произошло непосредственное открытие закона в форме составления «Опыта системы элементов» (**ст. 1** и 2 и реферат **ст. 2** в **доб. 1i**, а также табл. из предисл. к ч. 1 изд. 1 «Основ химии» в **доб. 1а**; см. «Схему»). Определено, что *аргументом* в функциональном выражении открытого закона является атомный вес; главное внимание направлено на доказательство этого основного положения Менделеев идет преимущественно (но не исключительно) индуктивным путем: от отдельных сторон изучаемого предмета («сторон дела») и от отдельных фактов к их обобщению, к «наведению» общего закона. К этому времени относится составление программы одного из публичных курсов лекций по химии (№ 20 в **доб. 4n**), которая пока еще не была связана с только что открытым законом (см. «Схему»).

Вторая ступень (июнь—октябрь 1869 г.). Сделаны первые шаги к дальнейшему развитию сделанного открытия (**ст. 3** и **4** и их рефераты в **доб. 1i**; см. «Схему»). Главное внимание направлено на поиски того свойства, которое полнее всего может представить собою *функцию* в алгебраическом выражении периодического закона, поскольку аргумент в этом выражении уже определен с достоверностью на предыдущей ступени открытия периодического закона. При этом, продолжая по-прежнему идти главным образом индуктивным путем и стремясь довести свое обобщение до наибольшей полноты, Менделеев начинает вносить в свой первоначальный «Опыт системы элементов» первые коррективы (снимает уран с отведенного ему сначала места).

В качестве *физической* функции атомного веса определен атомный объем (**ст. 3** и ее реферат в **доб. 1i**), что явилось развитием прежних работ по удельным объемам (см. «Схему»); как его *химическая* функция определен состав высшего солеобразующего окисла элемента, т. е. максимальная валентность элемента по кислороду (**ст. 4** и ее реферат в **доб. 1i**), что явилось развитием прежних работ по теории пределов (см. «Схему»).

По поводу работ по периодическому закону, выполненных в течение февраля—октября 1869 г. (**ст. 1, 2, 3** и **4**), Менделеев спустя 30 лет записал: «Эти заявления считаю и поныне твердыми основаниями всего учения о периодичности элементов» (Архив, т. I, стр. 53).

Вслед за тем (зимой 1869—1870 гг.) Менделеев исследовал теплоемкость ряда веществ с целью определить истинный атомный вес урана, поскольку уран был уже к тому времени снят со своего первоначального места в системе между Cd и Sn (см. **доб. 1m** и соответствующий реферат в **доб. 2i**). Эти работы явились развитием идей, высказанных в первой статье о периодическом законе (**доб. 2i**; см. «Схему»).

Третья ступень (март 1870 г.). Подведены первые итоги работы над периодическим законом, проведенной на предшествующих ступенях. Сделаны обобщения в очередном (3-м) выпуске изд. 1 «Основ химии», где поставлен вопрос о возможности удвоения атомного веса урана и изменения формулы окиси лантана на La_2O_3 (**доб. 3о**), что также было связано с мыслями, изложенными в **ст. 2** (см. «Схему»). Дальнейшая разработка этого направления непосредственно приводит к **ст. 5**.

Далее сделана первая попытка распространить открытый закон на более сложные (аммиачнометаллические) соединения (см. № 29 в **доб. 2i**), что связано с предшествующим исследованием растворов и вместе с тем с понятием о предельных соединениях (см. «Схему»). Одновременно подготовляется видоизменение самой системы элементов, ее дальнейшее усовершенствование.

Четвертая ступень (ноябрь 1870 г.). Выработана «Естественная система элементов», которая сменила первоначальный «Опыт системы элементов»

(**ст. 5** и **6** и реферат **ст. 6** в **доб. 1i**). Тем самым в первом приближении завершился переход от начальной к завершающей ступени в самом открытии периодического закона (см. «Схему»). Решающим приемом, при помощи которого совершился переход от «Опыта системы элементов» к «Естественной системе», явился прием *укорачивания* (или *сдваивания*) рядов, изображенный схематически так, что концы больших периодов вдвигаются вглубь таблицы, заполняя собой промежуток между их головными отрезками. Благодаря этому обнаруживаются свободные места для недостаточно еще изученных элементов, оставшихся в «Опыте системы» как бы на отшибе (In, Yt, Th, Ce и др., а также U), причем размещение их на этих местах связано с изменением атомных весов рассматриваемых элементов; затем открывается возможность более точно и полно определить всю совокупность основных физических и химических свойств для ряда не известных еще элементов на основании того места, которое они должны занять в «Естественной системе». Переход от обобщений наличных фактов к логическому выведению теоретических следствий из периодического закона в части изменения атомных весов известных элементов (**ст. 5**) и предсказанию свойств не открытых еще элементов (**ст. 6**) знаменует переход Менделеева от преимущественного оперирования индуктивными приемами к дополнению их широко применяемыми приемами дедуктивных умозаключений.

Одновременно Менделеев читает лекции по химии, в которых излагает естественную систему элементов (**доб. 3n**), а также несколько позднее — лекцию по геохимии (№ 34 в **доб. 4n**), являющуюся развитием **ст. 2** и **доб. 1j** и **1k** (см. «Схему»).

Пятая ступень (февраль—июль 1871 г.). Подведены итоги работы над периодическим законом; сделаны обобщения в последнем (4-м) выпуске изд. 1 «Основ химии» (**доб. 1b—3b, 5o**) и в сводной статье (**ст. 7**); к ч. 2 изд. 1 «Основ химии» приложена наиболее полно разработанная таблица «Естественная система элементов» (**доб. 1a**, вклейка); состоялось первое публичное выступление Менделеева с защитой своего авторства в открытии этого закона (**доб. 1c**), с чем отчасти было связано написание **ст. 7** (см. «Схему»). Главное внимание сосредоточено на систематизации всех исследований в данной области и на перспективных планах изучения еще не выясненных сторон периодического закона.

Шестая ступень (август—октябрь 1871 г.). Начата и отчасти продолжена разработка новых сторон периодического закона в связи с выяснением возможности его приложения к новым физико-химическим проблемам, о которых говорится в **ст. 7** (*стр. 124* в основном томе) (см. «Схему»). Сюда относится продолжение исследований (1870 г.) физических свойств химических соединений в разрезе их подчиненности периодическому закону, а именно: изучение удельных объемов (см. № 39 в **доб. 2i**), что явилось продолжением прежних

работ в этой области (см. **доб. 2j, 2k** и **ст. 3**); изучение соединений с кристаллизационной водой (см. № 39 в **доб. 2i** и **доб. 2l**) как продолжение предыдущих исследований (см. **доб. 1l** и № 13 в **доб. 1t**, а также № 29 в **доб. 2i**); изучение полимеризации (**доб. 2m**) и изоморфизма (№ 40 в **доб. 2i**), что явилось продолжением работ об изоморфизме (**доб. 1j** и **1k**), а в случае **доб. 2m** — и работ над удельными объемами в той их части, которая касалась соединений кремнезема (**доб. 2k**); различение перекисей и высших солеобразующих окислов, без чего невозможно правильное применение периодического закона к данной области химических соединений (**ст. 8** как прямое развитие **ст. 4**). В это же время Менделеев читал публичные лекции по общим вопросам химии (№ 41 в **доб. 4n**).

На последней, **седьмой**, ступени данного этапа (декабрь 1871 г.) фактически уже начался переход к следующему этапу работ Менделеева, связанному с практической проверкой и утверждением периодического закона в науке; этой ступенью явилось первое подтверждение одного из предвидений, логически выведенных из периодического закона, касающееся атомного веса иттрия (**ст. 9**) (см. «Схему»). Таким образом, путь познания периодического закона начался с обобщения *опытных* данных, касающихся свойств отдельных элементов; дальше он шел к выведению *теоретических* следствий из сделанных обобщений и из открытого закона; завершался же он проверкой *на практике* выведенных из закона следствий. Практическое подтверждение этих следствий означало, что тем самым закон выдерживал опытную проверку, оправдывался на практике и благодаря этому постепенно все прочнее утверждался в науке, приобретая значение объективной истины. Ход познания периодического закона служит ярким подтверждением и наглядной иллюстрацией общего положения материалистической диалектики, сформулированного В. И. Лениным: «От живого созерцания к абстрактному мышлению **и от него к практике** — таков диалектический путь познания истины, познания объективной реальности» («Философские тетради», 1947, стр. 146—147).

В течение 1869—1871 гг. Менделеев стремился решить путем *химических* исследований коренные вопросы, связанные с разработкой открытого им закона. В течение 1871 г. эти вопросы группировались вокруг двух основных проблем: 1) лабораторные химико-аналитические исследования редких минералов, направленные на открытие предсказанных элементов, в частности экасилиция, нахождение которого явилось бы решающим доводом в пользу справедливости периодического закона, и 2) исследования химии редких земель с целью определения места в системе элементов для дидимия, лантана и эрбия. Но эти экспериментальные исследования не дали положительного результата, что заставило Менделеева искать других путей для решения коренных проблем физики и химии, поставленных открытием периодического

закона, в частности проблемы тяготения, поскольку все свойства элементов оказались находящимися в зависимости от *атомного веса*. В свою очередь, подход к выяснению этой сложнейшей проблемы заключался в поисках наилегчайших элементов (если бы таковые существовали в природе), у которых свойство тяготения выступало бы в «чистом» виде, не будучи заслонено другими физическими и химическими свойствами. За такой легчайший элемент Менделеев предположительно принимал световой (или мировой) эфир, полагая, что он представляет собой весьма разреженный легчайший газ. Поэтому, как только выяснилась неудача попытки решить *химическим* путем коренные научные вопросы, вытекавшие из периодического закона, Менделеев резко переключил свое внимание на чисто *физические* исследования этих же вопросов, вплотную занявшись изучением свойств, и прежде всего упругости сильно разреженных газов. В своем лабораторном дневнике он сделал 11 декабря 1871 г. последнюю запись, относящуюся к его химическим исследованиям, связанным с периодическим законом; 14 декабря того же года сделана первая запись, относящаяся уже к вновь начатым физическим исследованиям, в конечном счете по своему замыслу также связанным с периодическим законом (см. № 49 **в доб. 2t**). С этого момента и вплоть до начала 80-х годов главное внимание Менделеева переключилось на вопросы, непосредственно не связанные с периодическим законом, хотя ученый никогда не прекращал полностью своих работ, прямо относящихся к этому закону.

III. Проверка. 1872—1894 гг. Особенно многочисленны работы Менделеева, относящиеся к этапу, наступившему сразу после трехлетия (1869—1871 гг.), которое было почти целиком посвящено открытию периодического закона. Из всех этапов, на которые подразделяется творческая научная деятельность Менделеева, связанная с названным законом, этот — самый длительный по времени. Хотя в течение этих 23 лет Менделеев занимался самыми различными теоретическими и практическими вопросами, но он постоянно и систематически обращался из года в год к своему основному открытию, что было вызвано различными обстоятельствами: во-первых, по вполне понятным причинам, Менделеев немедленно откликался на сделанные за рубежом открытия, подтверждавшие периодический закон и вытекающие из него следствия; так, прежде всего он откликнулся на открытие галлия (**ст. 11** и соответствующие рефераты в **доб. 1i**) и скандия (**ст. 12**); во-вторых, Менделеев выступал с рядом сообщений и обобщающих работ, касавшихся периодического закона прямо (**ст. 13** и **доб. 2c** и **1d**) или косвенно (**доб. 1h** и **2h**); некоторые из них делались в порядке выступлений за границей — два Лондонских чтения (**ст. 13** и **доб. 1h**) и письмо Кеневиллю (**доб. 2c**), — другие — в порядке выступлений в России в виде статей для Энциклопедического словаря (**доб. 1d** и **2h**); в-третьих, Менделееву надо было, хотя бы изредка,

отвечать на критические возражения противников периодического закона, в частности — Раммельсбергу (**ст. 10** и соответствующий реферат в **доб. 1i**), и на притязания иностранных ученых, например Л. Мейера, оспаривавших авторство Менделеева в открытии этого закона (**доб. 3c**); при этом ответ Раммельсбергу (**ст. 10**) явился продолжением предыдущих **ст. 5** и **7** и, в свою очередь, сказался продолженным в **ст. 11** и **12** (см. «Схему»); в-четвертых, Менделеев сделал сообщение в РФХО по поводу тех выводов, которые вытекали из периодического закона и касались ряда общих вопросов, таких, как вопрос о природе веса или тяготения (№ 49 в **доб. 2t**) и о единстве вещества (**доб. 1f**); наконец, в-пятых, Менделеев неоднократно переиздавал за эти годы свой главный труд — «Основы химии», каждый раз пополняя и обогащая его тем, что дала наука за время, истекшее после выхода в свет его предыдущего издания; за отмеченное время «Основы химии» переиздавались четыре раза; в свет вышли изд. 2, 3, 4 и 5 (содержащиеся в них таблицы приведены в **доб. 2a—5a**). При этом таблица из изд. 3, повторив таблицу из **ст. 11**, была затем воспроизведена в **доб. 3c** (см. приложенную выше «Схему»).

Главное, чем характеризуются работы Менделеева данного этапа, это — все нарастающая и укрепляющаяся уверенность в справедливости открытого закона как объективного закона природы. В связи с этим Менделеев неуклонно и очень тщательно собирает, концентрирует и обобщает все факты, подтверждавшие на практике выведенные из периодического закона следствия и тем самым утверждавшие и укреплявшие данный закон в науке. Пользуясь характеристикой, высказанной самим Менделеевым в 1887 г., можно определить весь этот этап как постепенное превращение открытого закона из гипотезы, опиравшейся на факты («правду»), в общепризнанную истину. Говоря, что «надобно ясно отличать *правду* действительности от *истины* умозаключения», Менделеев писал: «Так, например, группировка элементов по периодам в зависимости от атомного веса есть правда, а периодический закон был сперва гипотезой, которая мало-помалу превращается в общепринятую истину только под влиянием оправдания тех неожиданных иначе следствий, которые эта гипотеза вызвала (напр., поправки величины атомных весов, изменение эквивалентности многих элементов, указание свойств не открытых еще элементов и т. п.), и под впечатлением той новой точки зрения, которую открывает гипотеза и подтверждает действительность (напр., периодическая законность физических свойств элементов и их соединений, уяснение отношений, кислородных и водородных соединений элементов и т. п.)» (**доб. 4l**; см. стр. 134 настоящего тома).

Первым решающим подтверждением периодического закона, следовательно первым решающим шагом по пути превращения его из гипотезы в проверенную на практике истину, явилось открытие галлия (Лекок де-Буабодран,



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. 1881 г.

1875 г.) и совпадение его свойств с заранее описанными свойствами экаалюминия, предсказанного Менделеевым. Спустя несколько лет (в 1879 г.) это открытие было рассмотрено Ф. Энгельсом в «Диалектике природы» и сопоставлено с предсказанием Леверье неизвестной еще планеты, подтвердившимся благодаря открытию Нептуна. Смелое предвидение Менделеевым свойств не открытых еще элементов Энгельс оценил как научный подвиг. В 1877 г., в связи с открытием галлия, Менделеев писал в предисловии к изд. 3 «Основ химии»: «Когда (в 1869 г.) я предлагал ее (систему элементов. — *Ред.*) в первом издании этого сочинения, во мне еще не было полной уверенности в общей применимости основного начала, выражаемого словами: *свойства атомов и частиц зависят прежде всего от их массы.* Теперь эта уверенность родилась... Убедившись в правдивости основного начала, я привожу его в этом издании строже, чем было в двух предшествующих» (**доб. 1q**; см. стр. 324—325 в настоящем томе).

В этих словах выражено главное положение, под знаком которого Менделеев приводит все работы по периодическому закону начиная с 1875 г. К числу самых главных подтверждений этого закона, на опыте относятся следующие: во-первых, уже упоминавшиеся открытия предсказанных *неизвестных ранее элементов* и совпадение их свойств с тем, что было предугадано на основании периодического закона. В открытии галлия Лекок де-Буабодраном Менделеев сразу же увидел блестящее подтверждение периодического закона и вытекавших из него предвидений; это открытие нашло отклик у Менделеева (**ст. 11**), а затем было обобщенно в изд. 3 «Основ химии» (**доб. 3q**) и в письме Кеневиллю (**доб. 2c**); такое же значение имело открытие скандия Нильсоном (1879 г.) и обнаружение в 1880 г., что свойства скандия совпадают с теми, которые были предсказаны для экабора, что также нашло у Менделеева отклик (**ст. 12**), а затем было обобщено в изд. 4 «Основ химии» (**доб. 2r**); наконец, таково же было открытие германия Винклером (1886 г.) и совпадение его свойств со свойствами экасилиция, предсказанного Менделеевым. Это открытие было обобщено в изд. 5 «Основ химии» (**доб. 1s**); отклик на него содержится в лекции 1886 г. (**см. доб. 6n**).

Показателем того, что периодический закон именно в эти годы превращается из гипотезы в общепринятую, проверенную на практике истину, могут служить высказывания трех ученых, которые своими открытиями новых элементов (Ga, Sc и Ge) дали опытное подтверждение сделанных Менделеевым предсказаний, а тем самым принесли триумфы периодическому закону:

Лекок де-Буабодран сказал о совпадении свойств *галлия* со свойствами, предсказанными для *экаалюминия:* «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов г. Менделеева относительно плотности нового элемента»;

Нильсон — о совпадении свойств *скандия* со свойствами, предсказанными для *экабора*: «Так подтверждаются самым наглядным образом мысли русского химика, позволившие не только предвидеть существование названного простого вещества, но и наперед вывести его важнейшие свойства»;

Винклер — о совпадении свойств *германия* со свойствами, предсказанными для *экасилиция*: «Это знаменует собою выдающееся расширение химического поля зрения, гигантский шаг в области познания».

(Цит. по Сб. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение», 1947, стр. 43—44).

Во-вторых, за это же время из года в год накапливались опытные подтверждения новых значений атомных весов, которые Менделеев предложил для ряда элементов на основании периодического закона. Уже в 1875 г., откликаясь на открытие галлия, Менделеев перечислил ряд исследований иностранных химиков (Бунзена, Раммельсберга и Роско, Хидениуса и Деляфонтена, Клеве), которые еще до 1875 г. подтвердили предложенные изменения атомных весов In, U, Ce, Th, Yt, Er, Di и La. Позднейшие работы, в частности изучение Браунером церия, подтвердили правильность предложенного значения атомного веса Ce, измененного согласно периодическому закону. К этим элементам в изд. 4 «Основ химии» (1881 г.) добавлены Ir и Pt (**доб. 3г**), а в изд. 5 (1889 г.) — еще и Os (см. **доб. 5е**, его текст впервые появился в изд. 5), атомные веса которых были уточнены (для Ir — Зейбертом в 1878 г.) в соответствии с тем, что требовалось согласно периодическому закону.

Если в изд. 4 «Основ химии» Менделеев вынужден был констатировать, что в отношении формулы окиси Be, а значит и его атомного веса оставались неясности, то в следующем издании (см. изд. 5, стр. 447) он указывает, что не только Браунер (защитник периодического закона), но даже и сами противники формулы BeO (Нильсон и Петерсон) подтвердили в 80-х годах именно эту формулу, а тем самым и периодический закон в данном его пункте.

Такую же роль в деле утверждения периодического закона в науке имели исследования Торпе, подтвердившего измененный атомный вес Ti, и Браунера (оказавшиеся впоследствии неточными), касающиеся атомного веса Te.

В-третьих, вновь открываемые зависимости между свойствами элементов оказывались носящими периодический характер и со своей стороны подтверждали общность периодического закона. Особое значение имело открытие Карнелли (1879 г.) зависимости магнитных свойств простых веществ от места, занимаемого соответствующими элементами в периодической системе.

Эти три различные группы опытных подтверждений периодического закона, произведенных с трех различных сторон, неизменно укрепляли в сознании не только самого Менделеева, но и всех химиков вообще уверенность в правильности этого закона и его объективной значимости.

В связи с этим стоят слова на стр. 460 изд. 5 «Основ химии» об «укрепителях» или у «утвердителях» периодического закона. Указав, что признание закона природы наступает лишь по утверждении опытом, который естествоиспытатели должны признавать высшей инстанцией своих соображений и мнений, Менделеев пишет: «Поэтому, с своей стороны, я считаю Роско, де-Боабодрана, Нильсона, Винклера, Браунера, Карнелли, Торпе и др., оправдавших применимость периодического закона к химической действительности, истинными утвердителями периодического закона».

В 1886 г., вскоре после открытия германия, Менделеев вставил в общую рамку портреты четырех химиков, которых он в первую очередь назвал «укрепителями периодического закона» (см. далее фотовоспроизведение этих портретов и дарственных надписей, сделанных на их обороте с пояснениями, которые прибавил от себя Менделеев).

Работы Менделеева конца 80-х — начала 90-х годов (**ст. 13** и **доб. 1h, 2h** и **1d**) проходят под знаком подытоживания и философского обобщения всего, что связано с открытием и дальнейшей разработкой периодического закона. Особое значение имеет с этой точки зрения Фарадеевское чтение (**ст. 13**) и примыкающее к нему другое, Лондонское чтение (**доб. 1h**). Подобно тому как обобщающая статья, написанная в 1871 г. для Анналов Либиха (**ст. 7**), *подытожила первый этап разработки рассматриваемого закона — его открытие*, так спустя почти 20 лет, в 1889 г., оба Лондонских чтения (**ст. 13** и **доб. 1h**) *подытожили следующий этап его разработки — его опытное подтверждение*. Это — как бы вехи на пути все более и более глубокого познания одного из величайших законов природы.

В самом начале второго этапа разработки периодического закона (1873 г.) Менделеев писал, отвечая Раммельсбергу, что «ныне не должно и невозможно делать какие-либо точные соображения об элементах, минуя закон периодичности» (**ст. 10**, *стр. 197* в основном томе). В самом же конце этого этапа он с еще большей силой подчеркивал ту же мысль, характеризуя периодический закон как телескоп, через который можно видеть очень и очень многое в безграничной области химических эволюций (**ст. 13**. *стр. 236* в основном томе).

Подводя общие итоги 20-летним работам — своим и других ученых — над периодическим законом, Менделеев в этой же связи рассматривал целый ряд химических, философских и исторических вопросов. Из них следует указать два: первый относится к характеристике предшественников открытия периодического закона; среди них Менделеев называет как тех, труды которых были ему известны и оказали на него определенное влияние (Дюма, Ленссен и др.), так и тех, труды которых оставались ему неизвестными к моменту открытия периодического закона, а потому никакого влияния на него оказать не могли. Тем самым, подводя итоги разработки на-

званного закона, Менделеев стремится показать их в ретроспективном плане, дав им широкий исторический обзор (**ст. 13** и **доб. 2c, 3c** и **1u**).

Второй вопрос касается отхода Менделеева от идеи сложности и превращаемости элементов, к которой он если не склонялся полностью, то во всяком случае относился сочувственно на предыдущем этапе разработки периодического закона. Теперь в его работах все сильнее проявляется отрицательное отношение к этой идее, вылившееся в 1886 г. в специальное выступление по этому поводу (**доб. 1f**); особенно же настойчиво Менделеев начинает проявлять свое отрицательное отношение к этой идее после появления теории электролитической диссоциации (1887 г.), которая связывала в духе прежней электрохимической теории Берцелиуса химические явления с электрическими, видя причину химизма в действии электрически заряженных частиц — ионов (см. № 80, **доб. 2t**). Менделеев в это же время (1887 г.) выступил с противоположной теорией — с гидратной (или химической) теорией растворов, в которой защищал и обосновывал свой исходный взгляд на связь химизма не с электрическими свойствами частиц, а с их механикой (**доб. 3l** и **4l** и связанные с ними рефераты из **доб. 1t**). Очевидно, что в связи с этим, отстаивая свою общую химико-механическую концепцию, Менделеев стал выступать и против идеи сложности и превращаемости элементов, поскольку в представлении тогдашних физико-химиков эта идея связывалась с химико-электрической концепцией.

Характерно, что на данном этапе, особенно в 80-х и 90-х годах, у Менделеева тесно переплетаются между собою такие направления его научной деятельности, как разработка теории растворов, общих взглядов на вещество и химико-механической концепции, связывающей химизм с законами ньютоновской механики (см. «Схему»). Заметим в этой связи, что **доб. 5l** явилось в известной мере продолжением **доб. 2l** и 2m.

Приведенными выше соображениями объясняется выделение ч. III в «Перечне» и «Схеме», где отражены итоги работы Менделеева, проделанной по пути превращения идеи о периодическом законе в истину, проверенную практикой.

IV. Трудности. 1895—1906 гг. Несколько отличным характером обладают исследования, которые относятся к последнему этапу работ Менделеева над своим открытием. Хотя эти 12 лет Менделеев был занят главным образом вопросами метрологического, а также социально-экономического характера, он продолжает систематически обращаться к периодическому закону, что было связано с тем, что как раз в это время, примерно с 1895 г., началась революция в физике и во всем естествознании, захватившая в свою орбиту все основные положения физической и физико-химической науки. Непосредственное начало этой революции связано с тремя великими



«УКРЕПИТЕЛИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА». 1886 г.

Автографы дарственных надписей, сделанных К. Винклером, Лекок де-Буабодраном, Б. Браунером и Л. Нильсоном, и автограф записей Д. И. Менделеева

Укрепители
периодического
закона:

Клемент Винклер.
Фрейберг
в Саксонии.
В 1886 году
открыл экасилиций,
названный им
Германий.
$Ge = 72,3$.

Кл. Винклер, Фрейберг,
Саксония 1886 май [1]

После меня сыну Владимиру
1886 г. Д. МЕНДЕЛЕЕВ.

Лекок де Боабодран.
Париж.
В 1875 г. открыл
экаалюминий, названный
Галлием
$Ga = 69,7$

Почтительный знак
совершенного уважения и
моего живейшего желания
считать Менделеева
в числе моих друзей
Л. де-Б.[2]

В Санктпетербург
На память
Профессору
Дмитрию Ивановичу
Менделееву
Манчестер
$\frac{17}{5}$ февраля 1881.
Богуслав
Федорович
Браунер [3]

Г-ну профессору
Д. Менделееву
в С.-Петербурге
Свидетельствую
высокое почтение
Л. Ф. Нильсон
Упсала [4]

Нильсон.
Упсала в Швеции.
В 1880 г. открыл
экабор, названный
Скандием.
$Sc = 44$.

Б. Браунер.
Прага в Богемии.
В 1883 показал, что $Te = 125$,
как следует по периодическому закону.

[1] Автограф Винклера. [2] Автограф Л. де-Буабодрана. [3] Автограф Браунера. [4] Автограф Нильсона. Остальное — автограф Д. И. Менделеева.

физическими открытиями: *x*-лучи (Рентген, 1895 г.), радиоактивность (А. Беккерель, 1896 г.) и электрон (Дж. Дж. Томсон, 1897 г.). Решающее значение имели последующие открытия: радий (М. Склодовская-Кюри и П. Кюри, 1899 г.), первая теория радиоактивного распада (Э. Резерфорд и Ф. Содди, 1902 г.), первая электронная (статическая) модель атома (Дж. Дж. Томсон, 1904 г.), а также другие открытия, сделанные в различных областях физики, в частности в оптике (П. Н. Лебедев, М. Планк, 1899—1900 гг.). Начавшаяся революция в физике подвергла коренной ломке прежние понятия неделимого атома и неизменного, непревращаемого элемента. В связи с открытием изменчивости массы электрона в зависимости от скорости его движения такой же ломке было подвергнуто прежнее понятие неизменной массы. Эти открытия не могли не коснуться самым близким образом и периодического закона, в частности понимания природы химических элементов и характера такого свойства частиц материи, как их масса. Казалось, что рушился краеугольный камень, на который опиралось все учение о периодическом законе (понятие элемента как химической индивидуальности, понятие атомного веса как постоянного и неизменного признака элемента). Вместе с этими представлениями рушилась уже устаревшая химико-механическая картина мира, на которую Менделеев опирался и которую он пытался сделать исходным пунктом при изложении всего своего учения о периодическом законе. Новые открытия в физике конца XIX — начала XX в. явились, таким образом, новым великим испытанием для периодического закона. Все без исключения физические и химические открытия, происшедшие на предыдущем этапе (с 1872 по 1894 г.), прямо и непосредственно подтверждали периодический закон; и если иногда казалось, что некоторые отдельные данные приходят в противоречие с этим законом (как это было, например, с бериллием в начале 80-х годов XIX в.), то вскоре делалось очевидным, что никакого противоречия здесь нет и что нужна была только более точная опытная проверка, чтобы дать новое блестящее подтверждение периодического закона. Но в годы начавшейся революции в физике требовалось согласовать с периодическим законом не отдельное частное открытие, а новую физическую концепцию строения и свойств материи, которая пришла в противоречие с общей химико-механической концепцией, служившей, как это тогда казалось, опорой периодического закона. Это было испытание совершенно *иного рода*, чем проверка значения плотности только что открытого галлия или формулы окиси бериллия. Это было испытание самых основ периодического закона, общих устоев, на которые он опирался вместе со всем учением о химических элементах.

Особая трудность решения этой задачи для Менделеева состояла в том, что процесс отхода его от первоначальной идеи сложности и разложимости элементов резко усилился именно к 90-м годам XIX в. Это отмечалось в его



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. 1900 г.

работах предыдущего этапа, в частности в **ст. 13**, подведшей своего рода итог его воззрениям в этой области. Можно сказать, что отрицательное отношение Менделеева к идее сложности и разложимости элементов особенно усилилось именно в то время, когда стали известны первые экспериментальные данные, подтверждающие непосредственно эту идею, и когда такого рода подтверждения стали накапливаться во все нарастающем количестве.

Менделеев был твердо уверен, что никакие открытия не могут подорвать периодический закон или хотя бы поколебать его. 10 июля 1905 г. (за полтора года до смерти) он сделал дневниковую запись, где говорилось: «По видимости периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает, хотя как русского — меня хотели затереть, особенно немцы. Тут мне везло счастье, особенно с предсказанием галлия и германия» (Архив, т. I, стр. 34—35).

Но Менделеев не оставался пассивным зрителем развернувшихся в физике событий. Он активно включился в них, поскольку они затрагивали периодический закон. В 1898 г. он выражает свое окончательное отношение к идее превращаемости элементов (**доб. 2f**); он не отвергает ее a priori и даже повторяет свои мысли 1870—1871 гг. о том, что объяснение периодического закона надо искать в сложности (а значит и изменчивости) элементов. Однако главное внимание Менделеев направил на опровержение того, что̀ выдавалось за фактические данные, якобы подтверждающие превращаемость элементов. Позднее, в связи с открытием радия и более глубоким изучением явлений радиоактивности, Менделеев предпринял попытку спасти от крушения старую химико-механическую картину мира с ее неизменными, неразрушимыми химическими индивидами (элементами), наделенными столь же постоянным признаком массы (или атомного веса). Такая попытка отражена в двух последних изданиях «Основ химии» (**ст. 15** и **доб. 4f**, **5g**, **4h** и **5h**), в ряде статей и выступлений (**доб. 2f**, **3f**) и особенно в статье, специально посвященной обоснованию такой попытки (см. **доб. 3g**). Спасательным кругом для старой, химико-механической картины мира явилось в глазах Менделеева понятие мирового эфира (**доб. 3g**); тем самым соответствующие работы Менделеева начала XX в. оказались неожиданным продолжением его исследований 70-х годов XIX в. над разреженными газами, среди которых он предполагал тогда найти гипотетический мировой эфир (см. № 49, **доб. 2t**).

Пытаясь спасти старое представление о неизменном элементе как носителе химической индивидуальности вещества и вместе с тем опорном пункте для периодического закона, Менделеев связывал эту свою попытку с отрицанием новой, электромагнитной картины мира, которая начала складываться еще во второй половине XIX в., а в начале XX в. быстро завоевала господствующее положение. Отрицательное отношение Менделеева к химико-электрическим концепциям и противопоставление им химико-ме-

ханических концепций сложилось у него еще в годы учения и в начале его научной деятельности (50-е годы XIX в.), когда вся химия развивалась под знаком крушения электрохимической («дуалистической») теории Берцелиуса и победы унитарной теории Жерара, носившей в своей основе антиэлектрический характер. В 1902 г. в предисловии к изд. 7 (стр. VII) Менделеев писал: «Будучи почти полстолетия хотя малым, но все же деятельным участником в разработке химии, я желал, чтобы в моей книге остались следы того, как убежденный последователь Жерара глядит на основные задачи учения о химич. элементах в начале XX века. В виде примера укажу на то, что, чем более мне приходилось думать о природе химических элементов, тем сильнее я отклонялся как от классического понятия о первичной материи, так и от надежды достичь желаемого изучением электрических и световых явлений и каждый раз настоятельнее и яснее сознавал, что ранее того или сперва должно получить более реальное, чем ныне, представление о «массе» и об «эфире». Эта мысль вошла и в предисловие к изд. 8 «Основ химии» (см. **доб. 3h**, *стр. 585—587* в основном томе).

Но, кроме, так сказать, общего испытания периодического закона в самой его основе, связанного с открытиями радиоактивности, радия и электрона, этому закону суждено было пройти еще и другие испытания, заключающиеся в трудностях размещения некоторых элементов в периодической системе. Эти трудности касались: 1) редкоземельных элементов (**доб. 2е, 3f** и **8а**, прим. к табл.); 2) так называемых аномалий в атомных весах Te и J, Co и Ni (а позднее Ar и K), вследствие чего нарушалась последовательность расположения указанных элементов по величине их атомных весов, так что более тяжелые (Te, Co, Ar) предшествовали более легким (J, Ni, K), а не следовали за ними (**ст. 14** и **15**, **доб. 7а, 8а, 2d** и **4е**); 3) особенно большим испытанием явилось открытие Ar и других инертных газов и их размещение в периодической системе (**ст. 14** и **15**, **доб. 1g—4g**). Об этом испытании периодического закона Менделеев писал: «Испытание было критическим как для периодической системы, так и для аналогов аргона. Оба новичка с блеском выдержали это испытание, т. е. атомные веса (по плотности), из опыта найденные для гелия и его аналогов, оказались прекрасно отвечающими периодической законности» (**ст. 3g**, *стр. 490* в основном томе).

О таком же испытании говорится в изд. 7 «Основ химии» (стр. 459, прим. [8 tri]): «Это было своего рода испытанием теоретической стороны периодического закона, вроде того испытания, которое ему дано было помещением бериллия в число элементов II-й, а не III-ей группы. Как это последнее испытание выдержано было с успехом. . ., так периодическая законность, нимало не нарушаясь, оказалась удовлетворяющею и аргоновым элементам» (ср. **ст. 15**, *стр. 315* в основном томе).

Одна из наиболее важных особенностей тех испытаний, которые принужден был выдержать периодический закон начиная с 1895 г., состояла в их *неожиданности*, в том, что они не были и не могли быть предугаданы на основе периодического закона. В изд. 7 «Основ химии» (стр. 674, прим. [15 bis]), называя открытия аргоновых элементов (особенно гелия) и радиоактивных веществ важнейшими открытиями физики и химии нашего времени, Менделеев указывает: «Те и другие представляют своего рода неожиданность и крайность, какими-то еще глубоко сокрытыми способами связанные с крайностию эволюции элементов самого урана» (ср. **доб. 5g**, *стр. 522* в основном томе). Специально по поводу открытия инертных газов в изд. 7 (стр. 459, прим. [8 tri]) Менделеев подчеркивал ту же мысль: «При установлении периодической системы (1869 г.) не только не были известны аргон и его аналоги. . ., но и не было повода подозревать возможность существования подобных элементов» (ср. **ст. 15**, *стр. 315* в основном томе).

Однако в 1869 г. на основе только что установленной периодической системы Менделеев составил два ряда элементов (четно- и нечетноатомных), из которых вытекало предвидение элементов с атомными весами: *x*20 (между F19 и Na23) и *x*36 (между Cl35 и K39), а также отчасти *x*2 (между K1 и Li7) (см. *ф. 14*). По-видимому, в дальнейшем Менделеев забыл о своем черновом наброске двух рядов элементов. Он был обнаружен лишь в недавнее время в Музее-архиве при ЛГУ.

На «Схеме» показано, что на этом, заключительном этапе научного творчества Менделеева все направления его работ, связанных с периодическим законом, как нити сходятся в последнем (8-м) издании «Основ химии» и особенно — в гл. XV, посвященной периодическому закону (**ст.** 15). К этой главе подводят и в ней сливаются те «четыре стороны дела», разработка которых привела к открытию самого закона: 1) изоморфизм, 2) удельные объемы, 3) формы соединений и 4) атомные веса (см. линии, ведущие в «Схеме» к **ст. 15** и к **доб. 1e — 5e**, содержащим соответствующие фрагменты из изд. 8 «Основ химии»). К этому же заключительному звену всего научного творчества Менделеева приводят и линии, представляющие изучение отдельных элементов, их групп и семейств: уран (см. ссылку на **доб. 5g** на «Схеме»), цериты (см. линию, связывающую **доб. 3f** с **доб. 2e**), аргон (см. линию от **доб. 1g — 2g** к **ст.** 15 и **доб. 4g**). К **ст.** 15 подводят и те линии, которые представляют исследование растворов и вообще неопределенных соединений, а также те, в которых отразилась борьба Менделеева за правильное освещение истории открытия периодического закона (см. «Схему»).

На «Схеме» представлены также и различного рода «переплетения» между отдельными направлениями работ Менделеева: разработка общих представлений о веществе, которой посвящен ряд трудов (**доб. 2f, 3g, 2d**), завершается главами изд. 8 «Основ химии» (**доб. 3h — 5h**), причем это па-

правление теснейшим образом оказывается связанным с попытками трактовать вещество и его химические свойства с точки зрения механики Ньютона и ее законов, что приводит к тем же «Основам химии» (см. **доб. 4f**). Вместе с тем отдельные работы, отражающие одно направление исследований Менделеева, находятся в определенных взаимоотношениях с другими его работами, представляющими иное их направление, как, например, **доб. 2f** связано с **доб. 3f**, **ст. 14** — с **доб. 3g**, а это последнее — с **доб. 5g** и **7a**.

В целом «Схема» показывает следующую картину развития научного творчества Менделеева как химика-теорика; вначале все основные направления его научной деятельности сошлись в открытии периодического закона; этот закон стал затем основной, магистральной линией, объединяющей осью дальнейших трудов Менделеева в этой области; в конце же жизненного и научного пути великого ученого все отмеченные направления его научных интересов сошлись в последнем издании «Основ химии» — главного его труда, как они сходились каждый раз в очередном издании этой книги.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ СПРАВКА О СБОРНИКАХ ТРУДОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ПЕРИОДИЧЕСКОМУ ЗАКОНУ

Как известно, ни в одном из своих произведений в отдельности Менделеев не дал исчерпывающего изложения сделанного им великого открытия, подобно тому как это было в «Исследовании водных растворов по удельному весу», в котором обобщены его работы по растворам. Поэтому лишь совокупность всех работ Менделеева, посвященных периодическому закону, его открытию и дальнейшей разработке, может дать достаточно полное представление об этом открытии, в связи с чем неизбежно приходилось идти по пути составления *сборников* работ Менделеева, относящихся к периодическому закону. По такому принципу были составлены ранее издававшиеся сборники, а также и данный двухтомник.

При составлении каждого такого сборника редакторам и его составителям приходилось учитывать своеобразие, обширность и разнотипность работ Менделеева, относящихся к периодическому закону.

Научное наследие Менделеева, относящееся к периодическому закону, далеко не однородно по своему характеру и значению. Первую и главнейшую его часть составляют законченные, цельные работы, посвященные полностью периодическому закону или отдельным следствиям, из него вытекающим, например проблеме мирового эфира.

Другая, также весьма существенная, хотя и отличная по своему характеру часть состоит из кратких авторефератов многочисленных сообщений, касающихся периодического закона. Особую часть составляют отдельные фрагменты, связанные с периодическим законом, но извлеченные из сочинений, которые лишь частично затрагивают его, будучи в целом посвящены другим вопросам. Здесь особо выделяются извлечения из «Основ химии», ибо сам периодический закон был открыт в процессе написания именно этой книги, а затем нашел в ней свое наиболее полное выражение. Наконец, последняя часть заключает рефераты и извлечения из работ, которые были написаны Менделеевым до открытия периодического закона и содер-

жали в себе зародыши этого открытия, фактически являясь его подготовкой.

Сборники работ Д. И. Менделеева по периодическому закону издавались несколько раз. Здесь они сопоставляются с данным изданием как по своему составу, так и по аппарату, которым они снабжены. Указываемые в тексте номера соответствуют обозначению основных статей (**ст.**) и добавлений (**доб.**), вошедших в данное издание обоих томов; стоящие в скобках буквы означают фамилию переводчика: (М.) — Б. Н. Меншуткин, (К.) — В. Я. Курбатов. Сборники, изданные в СССР, приведены в порядке времени выхода их в свет. В конце рассмотрено немецкое издание, вышедшее в оствальдовской серии классиков науки, где работы Менделеева помещены вместе с работами Лотара Мейера, который выдается за соавтора открытия периодического закона.

1. Первым более 30 лет тому назад вышел сборник: Д. И. Менделеев, Периодический закон (под редакцией Б. Н. Меншуткина, ГИЗ, 1926, VII + 254 стр., серия «Классики естествознания», книга 15). Текст, принадлежащий Менделееву, занимает 161 стр. (стр. 3—163), остальную часть книги составляет статья редактора «Д. И. Менделеев и новейшее развитие периодического закона». В этот сборник вошли следующие статьи: полностью **ст. 1, 2, 3, 4, 6, 7** (М.) и **13**, затем несколько таблиц из 3, 4, 5, 6, 7 и 8-го изданий «Основ химии» и несколько отрывков из **доп. 406, 410, 411** и **414** к изд. 8 тех же «Основ» (стр. 613—614, 617—619, 620). Основным недостатком этого сборника была его неполнота. Вместе с тем в нем была сделана ценная попытка — хотя бы отчасти отразить развитие взглядов Менделеева на периодический закон путем показа того, как эволюционировало выражение этого закона, т. е. периодическая система элементов, в позднейших изданиях «Основ химии» до изд. 8 (1906 г.) включительно.

2. Вторым по времени аналогичным изданием был сборник: Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов. Соотношение свойств с атомным весом элементов. Естественная система элементов. Периодическая законность химических элементов (избранные места) (с вводной статьей и примечаниями Д. Л. Талмуда, Леноблиздат, 1931, 60 стр., серия «Классики мировой науки», приложение к журналу «Вестник знания»). Текст, принадлежащий Менделееву, составляет 48 стр. (стр. 13—60), из них 39 стр. (стр. 13—51) отведено его работам по периодическому закону. В этот сборник вошли выдержки из **ст. 2, 6, 7** (М.) и **13**, а также изд. 8 «Основ химии». Остальную часть книги составляет вводная статья «Д. И. Менделеев и его роль в науке». Сборник этот представляет собою переиздание с предыдущего, но в весьма сокращенном виде.

3. Следующим по времени вышел сборник: Д. И. Менделеев. Периодический закон химических элементов, 1834—1934 (составители М. П. Ду-

кельский, А. В. Раковский и Ю. Б. Румер, Госхимтехиздат, 1934, 233 стр.). Он составлен целиком из оригинальных работ Менделеева и в противоположность предыдущим сборникам лишен каких-либо комментариев и вступительной статьи. В него вошли полностью **1, 2, 3, 4, 6, 7** (М.), **8, 10** и **13, доб. 3g,** затем таблицы элементов из 4, 5, 6, 7 и 8-го изданий «Основ химии» и те же выдержки из дополнений к их изд. 8, которые были приведены в первом из названных сборников (изд. 1926 г.) Кроме того, в сборник изд. 1934 г. было включено семь выписок из протоколов научных заседаний (Обществ, съездов), которые содержали краткое изложение докладов и обобщений, сделанных Менделеевым на этих заседаниях. В основном томе данного издания эти выписки приведены в **ст. 12,** и в **доб. 1i** и **1f.** Этот сборник, несомненно, более полон, чем предыдущие; он составлен фактически как расширенное переиздание первого сборника (изд. 1926 г.) с добавлением к нему трех новых статей (**ст. 8** и **10** и **доб. 3g**), а также упомянутых выше семи выписок из протокола. Ценным была здесь попытка более полно осветить дальнейшее развитие взглядов Менделеева на периодический закон, в частности в связи с открытием галлия (**доб. 1i**) и скандия (**ст. 12**), а также его отношение к проверке атомного веса иттрия (**доб. 1i**), к вопросу о перекисях (**ст. 8**), о единстве вещества (**доб. 1f**), о мировом эфире (**доб. 3g**). К недостаткам сборника следует отнести то, что в него были включены в качестве самостоятельных статей ряд выписок из протоколов, кратко повторяющих соответствующие статьи, приведенные в этом же сборнике полностью (**ст. 3, 4** и 6).

4. Почти одновременно с предыдущим вышел аналогичный, но значительно более расширенный сборник: Д. И. М е н д е л е е в. Избранные сочинения, т. II, Периодический закон (составитель В. Я. Курбатов, Госхимтехиздат, Ленотделение, 1934, 519 стр.). В него вошли целиком **ст. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11** (К.), **12, 13, 14** и часть **ст. 15;** кроме того: **доб. 1c** (К.), **2c** (К.), **3c** (К.), **1d, 1f, 2f, 1g, 3g, 1h, 2h,** семь рефератов из **доб. 1i,** два реферата из **доб. 2i** и целиком статья о теплоемкости, которая в данном дополнительном томе приведена как **доб. 1m.**

Затем в сборник вошли таблицы и пространные выдержки из всех восьми изданий «Основ химии»; кроме того, в него вошла первая часть **доб. 2u.** Таким образом, этот сборник является более полным по сравнению с ранее вышедшими.

Несомненным его достоинством является включение в него подробных выдержек (а не только таблиц элементов) из всех изданий «Основ химии»; по объему эти выдержки составляют немногим меньше половины всего сборника (214 стр.). Такое внимание к «Основам химии», почти отсутствовавшее во всех предыдущих сборниках подобного типа, вызвано тем, во-первых, что, как указывал сам Менделеев, периодический закон был

открыт в процессе написания и обработки изд. 1 «Основ химии», а во-вторых, что дальнейшая разработка данного закона, уже после его открытия, находила свое отражение в последующих изданиях той же книги. Таким образом, «Основы химии», взятые в объеме всех своих изданий, как бы аккумулируют в себе всю историю данного открытия.

Другим достоинством названного сборника является включение в него многих новых работ Менделеева, относящихся как ко времени открытия периодического закона, так и к более позднему, например работа о церии (**ст.** 5), об авторстве Менделеева в открытии периодического закона (**доб. 1с, 2с, 3с**), более подробный отклик на открытие галлия (**ст. 11** и отчасти **доб. 1i**), сообщения Менделеева по поводу открытия аргона (**доб. 1g**), его статьи обобщающего характера из Энциклопедического словаря (**ст. 14** и **доб. 1d** и **2h**), интереснейшая статья, касающаяся вопроса о превращении элементов (**доб. 2f**) и др. Многие из этих работ были переведены специально для данного сборника его составителем на русский язык.

Основным недостатком сборника является его хрестоматийный характер, перегрузка различного рода извлечениями, отрывками, краткими рефератами, выписками из протоколов, разбивающими у читателя целостность впечатления от прочитанного текста. При этом многие протокольные выписки даются параллельно с соответствующими статьями, содержащими полное изложение тех же работ. Следует также отметить, что в сборнике имеются повторения, поскольку тексты различных изданий «Основ химии» совпадают полностью или частично (см. рецензию в Вестнике Академии наук СССР, № 2, 1957).

Сборник снабжен только очень кратким и чисто формальным послесловием (стр. 519) и несколькими подстрочными примечаниями, что, несомненно, недостаточно для пользования им.

Общим недостатком всех перечисленных выше изданий была их неполнота не только в смысле пропуска ряда важных классических работ Менделеева, касавшихся периодического закона, но и полное игнорирование всех его более ранних работ (за 1855—1868 гг.), приведших логически к этому открытию. Вторым общим недостатком является полное или почти полное отсутствие примечаний и комментариев и каких-либо указателей; этого не могли компенсировать вступительные статьи, посвященные научной биографии Менделеева или положению периодического закона в современной науке.

5. В связи с начавшимся в 1949 г. систематическим разбором архивных материалов Менделеева, относящихся к периодическому закону, вышел сборник: Д. И. Менделеев. Новые материалы по истории открытия периодического закона (М.—Л., изд. АН СССР, 1950, 147 стр. Гриф: «Академия наук СССР. Отделение химических наук. Комиссия по истории химии. —

Музей Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова». Отв. ред. проф. Н. А. Фигуровский).

Книга содержит две публикации, два предисловия к ним. «От Комиссии по истории химии» (стр. 3—5) и «Предисловие к обеим публикациям» М. Д. Менделеевой и Т. С. Кудрявцевой (стр. 6—8) и Приложение. Первая публикация содержит подготовительные материалы к **ст. 1** и оба издания (русское и французское) **ст. 1**; вторая — русский рукописный оригинал **ст. 7.** Расшифровка текста произведена М. Д. Менделеевой и Т. С. Кудрявцевой, расшифровка черновой таблицы — Б. М. Кедровым. Текст рукописей Менделеева занимает стр. 9—83, текст Приложения (комментарий к черновой табл., отразившей ход открытия периодического закона) — стр. 87—145.

Цель сборника — публикация и комментирование ранее неизвестных архивных документов Менделеева.

6. С той же целью три года спустя был издан более полный сборник архивных материалов Д. И. Менделеева, относящихся к открытию периодического закона: Д. И. Менделеев. Научный архив, том I, Периодический закон. Естественная система элементов. Рукописи и таблицы 1869—1871 гг. (М., изд. АН СССР, 1953, 867 стр. Гриф: «Академия наук СССР. Комиссия по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева. — Музей-архив Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова». Отв. ред. тома академик А. В. Топчиев).

Том содержит 19 публикаций, три приложения и указатели. Публикации составляются по тематическому и хронологическому принципам; они охватывают собой следующие рукописи Менделеева: первая касается подготовки **ст. 1** и **2**; вторая — **ст. 3** и реферирования **ст. 4**; третья и четвертая — подготовки «Естественной системы элементов», вошедшей в **ст. 5** и **6**; пятая — подготовки и написания **ст. 5**; шестая — подготовки и написания **ст. 6**; седьмая — разработки планов изд. 1 «Основ химии», с чем связаны **доб. 1b**, **2b** и **доб. 40**; восьмая — таблицы «Естественная система элементов» (**доб. 1a**); девятая — **доб. 3**; десятая — подготовки сообщения о кристаллизационной воде (**доб. 2i**); 11-я — подготовки **ст. 7** и ее публикации; 12-я — подготовки **ст. 8**; 13-я — подготовки сообщения об объеме хлористых соединений (**доб. 2i**) и **ст. 8**; 14-я — исследования удельных объемов, которые нашли отражение в ряде работ Менделеева того времени и позднее; 15-я — подготовки публичных лекций (**доб. 4n**) и последних глав и разделов изд. 1 «Основ химии» (**доб. 2b**); 16-я — подготовки сообщения об аммиачнометаллических соединениях (**доб. 2i**), а также **доб. 2l**; 17-я — подготовки и написания **доб. 2m**; 18-я — подготовки **ст. 9**; 19-я — идей, связанных со **ст. 7** (раздел 6) и еще более ранних лекций (**доб. 2n**).

Приложение первое представляет собой хронологический перечень трудов Менделеева о периодическом законе; второе — отклики на **ст. 2**, **5** и **6**

в Горном журнале того времени; третье — комментарии работ Менделеева, отразивших движение его мысли от «Опыта системы элементов» (**ст. 1**) к «Естественной системе элементов» (**ст. 5, 6 и 7 и доб. 1а**).

Том имеет два предисловия: «От Комиссии по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева» (стр. 7—11) и «Предисловие к публикациям рукописей и таблиц Д. И. Менделеева» М. Д. Менделеевой и Т. С. Кудрявцевой (стр. 12—14). Расшифровка текстов рукописей произведена М. Д. Менделеевой и Т. С. Кудрявцевой при участии Т. Н. Ченцовой и Р. Б. Добротина, расшифровка габлиц — Б. М. Кедровым.

Текст рукописей Менделеева занимает в общей сложности 473 стр., примечания к публикациям — 213 стр., приложения и указатели — 167 стр.

7. Кроме перечисленных выше сборников, вышедших в СССР, в Германии, в серии «Ostwald's Klassiker» (№ 68), был выпущен еще при жизни Менделеева сборник статей, посвященных естественной системе элементов: «Das natürliche System der chemischen Elemente». Abhandlungen von Lothar Meyer 1864—1869 und D. Mendelejeff 1869—1871. Herausgegeben von Karl Seubert, Leipzig, 1895 (изд. 2, 1913 г.). В него вошли **ст. 2** и **7**, написанные Менделеевым, и реферат (искаженный) **ст. 2** из немецкого журнала. Недостаток этого сборника — его неполнота, а главное — попытка его составителя изобразить дело так, будто авторство открытия периодического закона принадлежит не только Д. И. Менделееву, но и Лотару Мейеру. С этой целью в сборнике работы Л. Мейера, датированные 1864—1869 гг., противопоставлены работам Менделеева 1869—1871 гг. Тем самым у читателя создается впечатление, будто Менделеев является с хронологической точки зрения лишь продолжателем открытия Л. Мейера. В действительности же основная статья Л. Мейера, посвященная естественной системе элементов, вышла в свет в 1870 г., после того как за границей стали известны **ст. 1, 2, 3** и **4** Менделеева, содержавшие все основные положения, связанные с периодическим законом, в том числе и те, которые Мейер изложил в своей статье 1870 г. Более того, сам Л. Мейер прямо ссылается на Д. И. Менделеева и на его таблицу элементов как на тот источник, которым он пользовался при написании этой статьи. Поэтому указанный сборник нельзя считать составленным удовлетворительно, а самый его замысел следует рассматривать как глубоко неправильный, продиктованный целями, чуждыми подлинной науке. О том, как готовилось издание этого сборника, см. письмо Л. Мейера Д. И. Менделееву (Вопросы истории естествознания и техники, вып. 3, 1957, стр. 180).

8. При подготовке настоящего двухтомника его составитель исходил из опыта всех ранее вышедших в свет сборников работ Менделеева по периодическому закону, причем были учтены как их достоинства, так и недостатки (с целью их предупреждения). По сравнению с т. II Избранных

сочинений Д. И. Менделеева как наиболее полным из всех предшествующих изданий такого рода, в настоящий двухтомник включены дополнительно следующие работы: в основной том — **ст. 9** и целиком **ст. 15, доб. 2d, 3f, 1h, 1j—4j** и несколько рефератов в доб. **1i** и **2i**; дополнительный том составлен почти целиком из материалов, не входивших в т. II, за исключением **доб. 1m**, реферата 1872 г. в **доб. 2t** и первой части **доб. 2u.** Кроме того, в основной том включено много новых фрагментов из «Основ химии», в частности таблицы элементов и их соединений.

Вновь добавленный материал касается главным образом ранних работ Менделеева (проведенных до 1869 г.), его работ, имевших целью распространение периодического закона на более сложные области химии (молекулярные и полимерные соединения, растворы, учение о валентности, или атомности, и др.), некоторых выступлений Менделеева на научных заседаниях в связи с периодическим законом, а также его лекционной деятельности, которая сопутствовала работе ученого над «Основами химии» и вместе с ними — над периодическим законом.

СПИСОК НЕОПУБЛИКОВАННЫХ ЛЕКЦИЙ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ХИМИИ *

Тексты и конспекты лекций

1. Конспект лекций Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1857 год. Рукопись Д. И. Менделеева (I).
2. Конспект лекций Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1861 (?) год. Рукопись Д. И. Менделеева (I).
3. Лекции Д. И. Менделеева по теоретической и органической химии. Запись Г. Г. Густавсона. Петербургский университет, 1862/63 акад. год (I).
4. Лекции Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1862 год. Литографированное издание (I).
5. Лекции Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1864 год. Литографированное издание (I).
6. Лекции Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1864 (?) год. Литографированное издание (II).
7. Лекции Д. И. Менделеева по органической химии. Петербургский технологический институт, 1866/67 акад. год. Литографированное издание (II).

* Список составлен В. А. Кротиковым. Разделы этих лекций, касающиеся периодического закона или подготовки его открытия, а также перечисленных ниже программ лекций, войдут в томы II (1869—1871 гг.), III (1872—1906 гг.) и IV (1855—1868 гг.) Научного архива Д. И. Менделеева. После этого они будут изданы в виде дополнительных материалов к данному изданию.

Цифры в скобках обозначают место хранения: (I) — Музей-архив при ЛГУ. (II) — Государственная публичная библиотека им. М. Е. Салтыкова-Щедрина (Ленинград). (III) — Московское отделение Архива Академии наук СССР. (IV) — Государственный исторический архив Ленинградской области.

8. Лекции Д. И. Менделеева по неорганической химии. Петербургский университет, 1870/71 акад. год. Запись М. Волкова (I).
9. Элементарный курс химии Д. И. Менделеева («Неоконченная краткая химия»). Стенографическая запись. 1874 год (I).
10. Лекции Д. И. Менделеева по неорганической химии. Петербургский университет, 1881/82 акад. год, 1-ый семестр. Записи В. И. Вернадского и И. А. Каблукова (III).
11. Лекции Д. И. Менделеева по неорганической химии. Петербургский университет, 1889/90 акад. год. Стенографическая запись Б. П. Вейнберга (I).
12. Отдельные лекции Д. И. Менделеева по химии, записанные А. И. Менделеевой. 1880-е—1890-е гг. (I).

Программы лекций

1. Программа лекций Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1856 г. Рукопись Д. И. Менделеева (IV).
2. Программа лекций Д. И. Менделеева по теоретической химии. Петербургский университет, 1857 г. Рукопись Д. И. Менделеева. (IV).
3. Программа публичных лекций Д. И. Менделеева по химии на 1872/73 год. Рукопись Д. И. Менделеева (I).
4. Программа публичных лекций Д. И. Менделеева по химии на 1873/74 год. Рукопись Д. И. Менделеева (I).
5. Черновые наброски и программа публичной лекции Д. И. Менделеева «О невидимых движениях». 1882 г. (I).

СПИСОК УСТАРЕЛЫХ ТЕРМИНОВ И СИМВОЛОВ

Устарелые термины

Антимоний — сурьма.

Арсеник — мышьяк.

Атомность — валентность, главным образом по водороду.

Атомные соединения — образованные непосредственным соединением элементов (т. е. отдельных атомов за счет насыщения их основной атомности).

Волчец — вольфрам.

Глиний — алюминий.

Глиций — бериллий.

Дидим, дидимий — предполагавшийся элемент, оказавшийся смесью двух разных элементов (Pr и Nd).

Ильмений — гипотетический элемент, открытие которого не подтвердилось.

Меркурий — ртуть.

Молекулярные соединения — образованные непосредственным соединением молекул различных веществ, причем не за счет основной атомности элементов.

Пай — атомный вес или атом (иногда, но редко — эквивалент).

Пайный вес — атомный вес (иногда, но редко — эквивалентный вес).

Потасий — калий.

Сатурн — свинец.

Силиций — кремний

Содий — натрий.

Типические элементы — легчайшие элементы первых периодов в системе от H до Na.

Типы — четыре вещества: H_2, HCl, H_2O, NH_3 (согласно Жерару) и пятое: CH_4 (по Кекуле), в соответствии с составом и превращениями (химическими) которых образуются якобы все остальные соединения.

Тунгстен — вольфрам.

Формы соединений — различные по составу соединения данного элемента R с другими элементами (O, H, Cl и т. д.), выражаемые общими формулами: RX, RX_2, RX_3 и т. д. до RX_8, где $X = H$, Cl, $^1/_2O$ и т. д. Например, R_2O_5 — для пятивалентных окислов.

Циркон — цирконий, если обозначает элемент.

Частица — молекула.

Частичный — молекулярный.

Эрбий — смесь эрбия, иттербия и некоторых других редкоземельных элементов, принимавшаяся до их разделения за самостоятельный химический элемент.

Эфиль — этил.

Устарелые и редко употребляемые символы

Am = NH_4 (аммоний).

Bo = B (бор).

Cy = CN (циан).

Di = Pr + Nd («дидим»).

Et = C_2H_5 (этил).

Fl = F (фтор).

Gl = Be (бериллий).

Il = ? («ильмений»).

Ka = K (калий).

Me = CH_3 (метил).

Ni = Nb (ниобий в тех случаях когда он записан рядом с Ta).

Ph = P (фосфор).

Pl = Pd (палладий).

R, Ro = Rh (родий).

Rh = Ru (рутений в тех случаях, когда родий пишется как Ro).

Ter = Tb (тербий).

Ur = U (уран).

Va = V (ванадий).

Wo, Wofl = W (вольфрам).

Yt = Y (иттрий).

П = (вес пая).

СПИСОК СОКРАЩЕННЫХ НАЗВАНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращенные названия литературных источников

Сборники работ Д. И. Менделеева

сб. 1926 г. — Д. И. Менделеев. Периодический закон. Под ред. Б. Н. Меншуткина. Серия «Классики естествознания», кн. 15, ГИЗ, 1926.

сб. 1931 г. — Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов. Соотношение свойств с атомным весом элементов. Естественная система элементов. Периодическая законность химических элементов (избранные места). Примечания Д. Л. Талмуда. Серия «Классики мировой науки». Приложение к журн. «Вестник знания», Ленооблиздат, 1931.

сб. 1934 г. — Д. И. Менделеев. Периодический закон. 1834—1934. Составители М. П. Дукельский, А. В. Раковский, Ю. Б. Румер. Госхимиздат, 1934.

т. II — Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. II. Периодический закон. Собрано и обработано проф. В. Я. Курбатовым. Госхимтехиздат, Ленингр. отд., 1934.

Архивные материалы Д. И. Менделеева

Архив, т. I — Архив Д. И. Менделеева, т. I. Автобиографические материалы. Сборник документов. Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова. Музей-архив Д. И. Менделеева. Ленинград, 1951.

Научный архив, т. I — Д. И. Менделеев. Научный архив, т. I. Периодический закон. Естественная система элементов. Рукописи и таблицы. 1869—1871. Изд. АН СССР, 1953.

Собрание сочинений Д. И. Менделеева

т. I, т. III—XXV — Д. И. Менделеев. Сочинения (т. III назван томом III «Избранных сочинений»). Изд. Госхимтехиздат, Ленингр. отд. (т. I—VII, 1934—1937) и Изд. АН СССР (т. VIII—XXV, 1947—1955); т. II этого собрания сочинений указан выше в числе сборников.

Журналы и ежегодники

ЖРХО — Журнал Русского химического общества.

ЖРХО и ФО — Журнал Русского химического общества и физического общества.

ЖРФХО — Журнал Русского физико-химического общества.

Ann. Ch. et Phys. — Annales de Chimie et de Physique, Paris.

Archives — Archives des Sciences physiques et naturelles.

Berichte — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bulletin или Бюллетень — Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg,

Chem. News — The Chemical News and Journal of Physical science.

Compt. Rend. или С. R. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris.

Jahresbericht — Jahresbericht für Fortschritte der physischen Wissenschaften (позднее — der Chemie und Mineralogie), herausgegeben von J. J. Berzelius (до 1848 г.), von Liebig und Kopp (с 1849 г.), Thübingen.

Journal f. pr. Ch. или J. f. pr. Ch. — Journal für praktische Chemie von Otto Linné Erdmann.

L'Institut — L'Institut, Journal des Académies et sociétés scientifiques de la France et de l'Etranger, Paris.

Liebig's Annalen, или Анналы Либиха — Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Liebig und Wöhler, Heidelberg

Mélanges — Mélanges physiques et chimiques.

Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal of Science.

Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Pogg. Ann., или Анналы Поггендорфа — Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben zu Berlin von J. C. Poggendorff, Leipzig.

Z. f. Ch. — Zeitschrift für Chemie.

Прочие сокращения

РХО — Русское химическое общество.

РФО — Русское физическое общество.

РФХО — Русское физико-химическое общество.

Музей-архив при ЛГУ — Музей-архив Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова.

У. Об. — удельный объем.

а. в. — атомный вес.

ф. — фотокопия (номер указывается курсивом, например: *ф. 1*).

ст. — статья (номер указывается жирным шрифтом, например: **ст. 1**).

доб. — добавление (указывается номер и раздел жирным шрифтом. Например, **доб. 2m** означает, что имеется в виду добавление 2 из раздела **M**),

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ *
к обоим томам

Абель (Abel) *428*
Абих (Abich) *400*
Абрагалл (Abrahall) *412*
Авдеев *127*, *227*, *228*, *266*, *267*, *426*
Авогадро (Avogadro) *39*, *104*, *209*, *211*, *228*, *475*, *476*, *485*, *488*, *496*, *543*, *638*, *662*; 182, 230, 262
Айкен (Aiken) *657*
Алвизи (Alvisi) 393
Аллан (Allan) *657*
Альт фон (von Alth) 55
Ампер (Ampére) *104*, *209*, *662*; 182
Анаксагор *555*
Андерсон (Anderson) *646*
Андреев 188
Андреоли *496*
Араго (Arago) *650*
Аристотель *558*, *559*, *571*
Армстронг (Armstrong) *321*; 428
Арнольдов 435
Аррениус (Arrenius) 418, 419
Арфведсон (Arfvedson) *650*
Аустен (Austen) *231*, *481*
Ауэр (Auer) *367*; 396, 399
Афанасьев *524*
Аюи, Гаю, Гаюи (Haüy) *308*, *309*, *310*, *536*, *653*; 9, 10, 11, 12, 13, 18, 42, 334, 335, 339

Базаров *230*, *272*, *323*; 433
Байе *391*
Байков *299*, *300*, *330*, *331*, *332*
Байли, Бэйли (Bailey) *297*, *413*; 230
Бакон (см. Бэкон)
Бакстер (Baxter) *367*
Балар (Balard) *647*, *660*
Бар (Bahr) *148*, *149*, *182*, *183*, *203*, *205*, *648*; 289, 290, 315, 376, 377, 397
Баранов 191
Бари (Bary) *442*
Барревиль (Barreswill) *614*
Бауер (Bauer) *71*
Баумгартнер (Baumgartner) *653*
Баумгауэр (Baumgauer) *319*, *386*, *391*
Бауп (Baup) *648*
Бах *234*
Бахманн (Bahmann) *653*
Бахметьев *327*

* Указываются имена, которые встречаются в трудах Д. И. Менделеева в принятой им транскрипции. В случае разной транскрипции имена даются в виде отсылок. В скобках указаны имена некоторых иностранных ученых в оригинальной транскрипции. Числа, набранные курсивом, указывают страницы основного тома, набранные прямым шрифтом — дополнительного.

Бедан (Beudant) *309*, *626*; 9, 11, 12, 20, 335
Бедекер (Boedecker) 160, 178
Бекетов 184, 402
Беккерель (Becquerel) *419*, *513*, *523*, *524*; 339
Бекманн (Boeckmann) *654*, *657*
Белопольский *318*, *506*, *508*
Бендер *141*; 413
Бенске (Benecke) *656*
Бергман (Bergman) *653*, *657*; 89
Беренс (Behrens) *331*
Берингер (Beringer) *62*
Берлин (Berlin) *183*, *607*, *648*; 397
Бертело (Berthelot) *220*, *233*, *438*, *469*, *488*, *543*, *612*, *614*; 141, 145, 173, 179, 184, 382, 392
Бертолле (Berthollet) *534*; 99
Бертье (Berthier) *309*, *626*, *653*; 11, 335
Берцелиус (Berzelius) *104*, *115*, *144*, *148*, *160*, *161*, *182*, *192*, *229*, *242*, *269*, *270*, *309*, *370*, *380*, *407*, *409*, *411*, *437*, *544*, *620*, *636*, *637*, *646*, *647*, *648*, *649*, *650*, *653*, *654*, *656*, *658*, *660*, *662*, *665*, *666*, *668*; 14, 16, 19, 26, 28, 29, 89, 91, 122, 125, 126, 289, 335, 376, 380, 400
Бессель (Bessel) *326*, *499*, *653*
Биллэ (Billet) *659*
Бино (Bineau) 104
Био (Biot) *650*; 10
Биориг (Biorig) 375, 398
Бишоф (Bischoff) 32
Благден 418
Блек (Black) *298*
Бломстранд (Blomstrand) *122*, *386*, *388*, *389*, *390*; 112
Блюм (Blum) 31, 32
Бобылев *505*
Бодримон (Baudrimont) *334*, *637*; 20, 361
Бойль (Boyle) *474*, *484*, *508*, *509*
Болли, Боллей (Bolley) *654*
Болтон (Bolton) *140*
Болтвуд (Boltwood) *525*
Бонсдорф (Bonsdorff) 14, 32, 33
Борда (Borda) *653*, *656*
Борн (Born) 10
Бородин *661*, *684*, *686*
Боскович, Бошкович (Boscovich) *561*, *570*, *599*, *603*
Боткин *298*
Браунер (Brauner) *204*, *229*, *230*, *252*, *260*, *269*, *314*, *315*, *323*, *336*, *409*, *411*, *413*, *426*, *431*, *432*, *433*, *436*, *437*, *491*, *588*, *683*; 381, 395, 397, 399, 401
Брейтгаупт (Breithaupt) *617*, *619*, *655*, *656*, *657*, *658*, *659*; 20, 28, 58
Брелинг (Bröling) *653*
Брентон (Brunton) *298*
Бриссон (Brisson) *653*, *654*, *655*, *656*, *657*, *658*, *659*
Броди (Brodie) *658*; 173, 179
Броньяр (Brogniardt) *654*
Бруннер (Brunner) *653*
Буктон (Buckton) *79*, *115*
Буле (Bule) 422
Бунзен (Bunsen) *59*, *60*, *62*, *65*, *72*, *74*, *78*, *93*, *122*, *136*, *141*, *148*, *149*, *182*, *183*, *185*, *200*, *203*, *324*, *345*, *401*, *543*, *648*, *652*, *654*, *660*; 289, 290, 311, 315, 375, 376, 397, 398
Бурдаков *228*
Буртон (Burton) *412*
Буссиньо, Буссенео (Boussignault) *498*, *646*, *661*, *666*
Бутлеров *313*, *544*
Буфф (Buff) 160, 162, 178
Бушольц (Bouchholz) *657*; 26
Бэкон (Bakon) *208*, *592*

Вагнер (Wagner) 56
Ваддель (Waddel) *413*
Вальсон (Walson) 413, 414
Вальмштедт (Walmstedt) 28
Ван-дер-Ваальс (van-der-Waals) *484*
Ван-дер-Плаатс (van-der-Plaats) *358*, *412*
Вант-Гофф (van't Hoff) *307*, *548*; 418
Варбург (Warburg) *462*
Вард (Ward) *655*
Ватт — см. Уатт
Вахтмайстер (Wachtmeister) 14
Вегабен (Voegaben) *435*
Веерен (Weeren) *647*
Вейс (Weiss) *616*, *617*, *618*, *619*
Вёлер (Wöhler) *142*, *146*, *156*, *271*, *380*, *620*, *652*, *657*, *658*; 11, 90, 181, 375
Вельцин (Weltzien) *660*, *661*; 56
Вернер (Werner) *616*; 11
Вертгейм (Wertheim) *650*, *653*, *654*, *656*, *657*
Виде (Wiede) *271*
Видеман (Wiedemann) *36*; 115, 116, 117, 120
Вильденштейн (Wildenstein) *650*
Вильгродт (Wilgrodt) *297*, *326*
Вильямсон, Уильямсон (Williamson) *544*, *644*; 35, 426
Винклер (Winkler) *134*, *226*, *236*, *260*, *262*, *263*, *294*, *298*, *314*, *315*, *324*, *335*, *412*, *429*, *434*, *435*, *486*, *528*; 183, 273, 310, 386, 387, 399
Винцент (Wincent) *320*
Витт (Witt) *307*
Вихельгаус (Wichelhaus) 158, 182
Воге (Woge) *268*
Вокелэн (Vauquelin) *308*, *380*, *656*; 10, 11, 334
Волластон, Уолластон (Wollaston) *309*, *601*, *656*; 11, 12, 335
Волль (Woll) 55
Вольф (Wolf) *141*
Ворз (Vorse) *412*
Воскресенский *660*, *684*
Вреден *198*, *391*
Вроблевский 419
Вухерер (Wucherer) *654*, *656*
Вырубов *196*, *267*, *277*, *311*, *339*
Вюрц (Wurtz) *313*, *641*, *661*, *666*, *667*, *668*, *671*, *686*; 108, 428

Гайдингер (Haidinger) *616*, *618*, *619*; 31, 32
Гайес (Hayes) 27
Галилей (Galilei) *215*, *424*, *473*, *475*, *483*, *556*, *559*; 403
Ганри (Hanry) *653*
Гар (Hare) *656*
Гарменинг (Harmening) *658*
Гарпера (Harperath) 393
Гартли, Гартлей, Хартлей (Harthley) *231*, *330*; 392
Гатшет (Hatchett) *653*, *657*
Гаугтон, Хоутон, Гугтон (Haughton) *217*, *272*, *319*, *320*
Гаусман (Hausmann) *616*, *617*, *618*
Гаюи, Гаю — см. Аюи
Геен де *328*
Гезехус (Gesechus) *527*, *528*
Гейкок (Heyccock) *331*
Гей-Люссак (Gay Lussak) *309*, *650*, *652*, *659*, *662*; 11, 91, 239, 262, 335, 361
Гейтель (Geitel) *526*
Гелен (Gehlen) 12, 335
Гельмгольц (Helmholtz) *555*, *566*, *601*; 428
Генри (Henry) *267*
Гент (Gent) 123
Гентер (Genter) 183
Герапат (Herapath) *653*, *654*, *656*, *657*
Герар, Герардт — см. Жерар

Герингер *141*
Герлах 413, 414
Герман (Hermann) *62*, *72*, *94*, *98*, *141*, *142*, *146*, *156*, *186*, *187*, *188*, *192*, *310*; 28, 31, 33, 34, 38, 319, 336, 375
Герстль (Gerstl) *386*, *387*, *390*
Гершель (Herschell) *602*
Гершкович *330*, *331*
Гиббс (Gibbs) 123
Гизель (Giesel) *524*, *526*
Гиллебранд (Hillebrand) *227*, *323*; 375, 377, 394, 395
Гильдебранд (Hildebrandt) *393*
Гильм (Hielm) *657*
Гинце *311*, *340*
Гирцель (Hirzel) 18
Гитторф (Hittorf) *658*
Гладстон (Gladstone) *106*, *147*, *211*, *259*, *314*, *387*, *534*; 158, 182
Гмелин (Gmelin) *211*, *617*, *638*, *646*; 16, 91
Гоглунд *351*; 375, 395
Годфруа (Godeffroy) *413*
Гольцман (Holzmann) *62*, *141*, *142*
Горнер (Horner) *654*, *655*, *657*
Готфейль (Hautefeuille) *350*
Готье (Gautier) *498*
Гофманн (Hoffman) *526*; 43, 48, 91, 173
Грем (Graham) *78*, *88*, *113*, *480*, *530*, *573*, *653*; 15, 16, 22, 24, 106, 107, 110, 125, 191, 420
Грове, Гров (Grove) *534*
Гросган *638*; 413
Грот (Grote) *311*; 341
Гуго (Hugo) *320*
Гуглон — см. Гауглон
Гумпидж (Humpidge) *267*
Гунт (Gunt) *638*; 52
Густавсон *83*, *175*, *297*, *326*, *392*, *400*, *541*; 355
Гут (Huth) *319*
Гутри (Gutry) 128, 412
Гутбир (Gutbier) *436*
Гюибур (Giubourt) *657*
Гюйгенс, Гюгенс (Huygens) *420*; 391

Дайверс (Diwers) 152
Даламбер (D'Alamber) *552*
Даль (Dahll) *406*
Дальтон, Долтон (Dalton) *105*, *216*, *225*, *227*, *272*, *296*, *407*, *411*, *475*, *476*, *531*, *539*, *594*, *595*, *599*, *600*, *601*, *668*; 133, 239, 361, 402, 425, 435
Дана (Dana) *132*, *309*, *628*, *634*, *638*; 26, 27, 28, 40, 41, 42, 52, 336
Даниель (Daniell) *653*, *654*, *655*, *656*, *657*
Данн (Dann) *524*
Данте (Dante) *529*, *573*
Дебиерн (Debierne) *525*
Дебрай (Debray) *647*, *652*
Дебус (Debus) *548*
Деви — см. Дэви
Девилль Сент-Клер (Deville Sainte-Claire) *77*, *82*, *380*, *480*, *534*, *578*, *652*, *654*, *656*, *657*, *658*; 62, 90, 173
Деврие (De Vries) 418
Декарт (Descartes) *208*
Деклуазо (Decloizeau) 40
Делафонтен, Деляфонтен (Delafontaine) *72*, *122*, *144*, *148*, *182*, *183*, *185*, *200*, *203*, *204*, *370*, *394*, *607*; 289, 290, 315, 377, 395, 399
Деляфосс (Delafosse) 23
Д'Элюар (D'Elhuyart) *657*
Демарсе, Демарсей (Demarçay) *525*
Демокрит *220*, *415*, *471*, *556*, *558*, *559*, *560*, *564*, *565*, *566*, *567*, *571*, *575*, *598*, *599*
Демоли (Demoly) *155*
Депре (Despretz) *657*, *659*

Де-Шанкуртуа — см. Шанкуртуа де
Джоуль, Джауль, Джуль, Юль (Joule) *334*, *637*, *652*, *653*, *654*, *655*, *656*, *657*, *658*; 361, 384
Диттмар (Dittmar) *230*, *411*, *413*, *437*
Добре (Daubrée) *618*; 15
Доннель (Donnell) *648*
Доссиос (Dossios) 233
Дрион (Drion) 188
Дьюар (Dewar) *333*, *498*, *509*, *511*, *516*, *527*; 389
Дэви (Davy) *572*, *647*, *652*; 13, 237
Дюфренуа (Dufrenoit) *616*, *617*, *618*, *619*
Дюлонг (Dulong) *43*, *646*, *650*, *653*, *655*, *656*; 159, 160, 170, 171, 174, 175, 176, 177, 178, 261, 361
Дюма (Dumas) *15*, *38*, *106*, *211*, *212*, *213*, *259*, *314*, *321*, *322*, *333*, *387*, *410*, *412*, *413*, *485*, *539*, *540*, *544*, *593*, *638*, *639*, *646*, *647*, *648*, *662*, *667*, *668*, *686*; 15, 46, 49, 52, 207, 400, 422, 426, 428
Дюпре (Dupré) 160, 178

Емменс — см. Эмменс
Еррера — см. Эррера

Жакелен (Jacquelain) *648*, *650*
Женилле (Geniller) *602*
Жерар, Герар, Герардт (Gerhardt) *17*, *30*, *102*, *104*, *105*, *161*, *209*, *211*, *221*, *228*, *243*, *408*, *409*, *475*, *476*, *488*, *496*, *539*, *543*, *544*, *552*, *578*, *586*, *636*, *637*, *641*, *644*, *646*, *648*, *650*, *651*, *660*, *662*, *663*, *664*, *665*, *666*, *668*, *669*; 19, 23, 35, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 83, 90, 95, 98, 106, 110, 182, 202, 230, 250, 262, 317, 336, 400
Жербина *391*, *685*
Жолли (Joly) *230*, *413*

Зальцер *234*
Зейберт (Seubert) *230*, *260*, *411*, *413*, *437*; 380
Зинин *661*, *686*

Иванов *506*
Иностранцев *277*; 330

Кавендиш (Cavendish) *219*, *459*, *465*; 231, 416, 417
Каволло (Cavollo) *655*
Кагур (Cahours) *79*, *115*, *162*, *670*; 316
Каильте (Cailletet) *350*
Кайзер (Kaiser) *330*, *411*
Каменский *316*, *419*
Каммерер (Kammerer) *233*
Канницаро (Cannizaro) *17*, *30*, *104*, *244*, *408*, *485*, *662*, *663*, *664*, *665*, *666*, *667*, *668*, *686*; 98, 182, 250, 428
Кант (Kant) *473*
Капитэн (Capitain) *647*
Карнелли (Carnelley) *231*, *297*, *299*, *314*, *315*, *322*, *328*, *404*, *406*; 267, 268, 370, 372, 373, 381
Каррингтон (Carrington) *140*
Карстен (Karsten) *652*, *653*, *654*, *655*, *656*, *657*, *658*, *659*
Кассини (Cassini) *602*
Каяндер *504*
Квенштедт (Quenstedt) 28
Квинке (Kwinke) 147
Кекуле (Kekulé) *162*, *313*, *544*, *660*, *661*, *673*
Келер (Köhler) *444*
Кельвин (Kelvin) — см. Томсон
Кен (Ken) 110
Кенгот (Kenngott) *659*; 15, 17, 56
Кеневилль (Queneville) *685*
Кеплер (Kepler) *531*
Кери Ли (Carey Lea) *441*, *443*, *444*; 420, 421

Керстен (Kersten) 26
Кесслер (Kessler) *648*
Кетнер (Köthner) *367*, *436*
Кирдан (Kyrdan) 10
Кирпичев *474*
Кирхгоф (Kirchhoff) *404*, *496*; 246, 384, 391
Клапрот (Klaproth) *308*, *658*; 10, 28, 334
Кларк (Clarke) *249*, *250*, *656*; 30, 214, 359, 410
Классен (Classen) *413*
Клаузиус (Clausius) 162, 384, 419
Клаус *77*, *107*, *113*, *380*
Клеве (Cleve) *200*, *203*, *204*, *205*, *207*, *227*, *314*, *315*, *323*, *393*, *406*, *409*, *413*, *433*; 315, 374, 375, 376, 378, 379, 393, 395, 397, 398, 399
Клейбер *220*; 246, 247, 391
Клод (Claud) *656*
Кобб (Kobb) *435*; 387
Кобелл (Kobell) 26, 29
Кокшаров *154*, *616*, *617*, *618*, *620*, *625*, *634*; 18, 19, 27, 93
Кольбе (Kolbe) *544*
Кольрауш (Kolhrausch) 141
Конклер *207*
Коперник (Kopernik) *531*, *556*, *559*, *561*, *575*, *598*
Копп (Kopp) *64*, *307*, *333*, *636*, *637*, *638*, *651*, *652*, *653*, *654*, *655*, *657*, *658*, *660*, *667*; 11, 15, 16, 17, 46, 48, 49, 52, 59, 60, 63, 64, 66, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 103, 159, 165, 170, 178, 180, 214, 330, 361, 362
Корню (Kornue) 231
Кот (Cotes) *655*
Кремерс (Kremers) *15*, *16*, *106*, *211*, *259*, *314*, *387*; 49, 127, 131, 413, 414, 415
Кремлев *588*
Кригтон (Crighton) *654*, *657*
Крукс (Crookes) *217*, *319*, *320*, *413*, *421*, *442*, *451*, *458*, *466*, *483*, *526*, *600*; 398
Крюсс, Крус (Kruss) *230*, *260*, *411*, *413*, *437*; 397
Кук (Cooke) *106*, *211*, *387*
Кундт (Kundt) *462*
Купер (Cooper) *162*, *313*
Купфер (Kupffer) *654*, *655*, *656*, *657*; 62
Курциус, Куртиус (Curtius) *542*; 147, 153, 157
Кюри М. (Склодовская) (Curie) *362*, *419*, *420*, *513*, *514*, *524*, *525*, *526*, *527*; 402, 409
Кюри П. (Curie) *419*, *513*, *514*, *524*, *525*, *527*

Лаборд *527*
Лавуазье (Lavoisier) *223*, *225*, *237*, *383*, *404*, *416*, *424*, *471*, *475*, *476*, *483*, *531*, *562*, *563*, *593*, *653*, *655*, *657*, *668*; 228, 229, 237, 239, 242, 382, 384, 401, 404, 405, 410
Лагестиельм (Lagestielm) *647*
Ладенбург (Ladenburg) *82*, *167*, *335*, *363*, *367*, *492*; 181, 186
Лами (Lamy) *129*
Лампадиус (Lampadius) *653*
Лангер (Langer) 147
Лаплас (Laplace) *473*, *653*, *655*, *657*
Ларусс (Larousse) *472*
Лауренс (Lawrence) 28
Лаури (Laurie) *230*, *231*, *260*, *328*, *329*, *411*, *437*; 381
Лафонтен Де — см. Делафонтен
Ле-Бель (Le Bel) *548*; 416, 417
Леблан (Leblanc) *309*; 11, 335, 422
Лебо (Lebeau) *267*
Лебон (Lebon) *524*
Лёве (Löwe) *658*, *659*

Левиг (Löwig) *334*, *660*
Лейбниц (Leibnitz) *566*
Лейкипп *598*
Лекок де-Боабодран, Лекок де-Буабодран (Lecoq de Boisbaudran) *202*, *226*, *262*, *263*, *279*, *295*, *314*, *315*, *324*, *330*, *393*, *412*, *428*, *485*, *608*; 272, 319, 365, 366, 377, 381, 395
Ленсен (Lenssen) *15*, *16*, *106*, *211*, *213*, *259*, *314*, *387*, *404*, *485*
Леонард (Leonhard) *657*; 32
Лесинский *661*
Лефорт (Lefort) *650*
Лешателье, Ле-Шателье (Le Chatelier) *330*, *331*, *332*
Либих (Liebig) *544*, *647*, *650*, *655*, *656*, *660*, *668*; 11, 15, 16, 308, 400
Лиер (Lier) 26
Линней *602*
Лихнель (Lichnell) 34
Ловиг *637*; 361
Лодрей (Lodrey) 62
Лойе (Loyet) *650*
Локьер (Lockyer) *220*, *457*, *482*, *496*, *519*; 241, 243, 244, 245, 246, 247, 391, 392
Ломоносов *603*
Лоран (Laurent) *83*, *102*, *104*, *132*, *194*, *196*, *243*, *309*, *311*, *312*, *536*, *539*, *540*, *646*, *647*, *649*, *662*; 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 54, 62, 63, 182, 317, 335, 340, 426
Лори *331*
Лоури (Lowry) *656*
Лука *664*
Лукреций *556*, *598*

Магнус (Magnus) *658*
Майер Р. (Mayer R.) *404*; 384
Майов (Mayow) 557, 593
Мак Артур (M'Arthur) *230*, *411*, *413*, *437*
Максвелл (Maxwell) *529*, *561*, *571*, *573*, *599*
Малагути (Malaguti) 422
Маллар *277*
Маллет (Mallet) *230*, *260*, *411*, *412*, *413*
Мариньяк (Marignac) *62*, *72*, *94*, *122*, *129*, *132*, *140*, *141*, *146*, *147*, *156*, *157*, *185*, *194*, *195*, *196*, *203*, *204*, *213*, *230*, *278*, *311*, *351*, *394*, *410*, *412*, *413*, *437*, *452*, *612*, *647*, *648*, *649*, *650*; 24, 26, 56, 141, 191, 192, 313, 339, 371, 376, 378, 395, 397, 399, 415
Мариотт (Mariotte) *404*, *474*, *484*, *508*, *509*, *557*; 361
Мариуца 420
Марквальд (Marckwald) *525*
Маршан (Marchand) *413*, *626*, *646*, *647*, *648*, *649*, *650*, *657*, *658*
Маскелин (Masquelain) 231
Матиньон (Matignon) *433*
Матисен (Matthiessen) *331*, *652*
Мейер Л. (Meyer L.) *48*, *73*, *230*, *231*, *259*, *297*, *314*, *322*, *323*, *326*, *332*, *386*, *387*, *389*, *390*, *396*, *397*, *398*, *399*, *400*, *401*, *402*, *403*, *404*, *405*, *682*; 212, 384
Мейснер (Meisner) *654*, *656*
Меликов *313*
Мендиус 184
Менделеев *203*, *204*, *205*, *207*, *256*, *259*, *260*, *261*, *438*, *450*, *453*, *456*, *457*, *479*, *504*, *585*, *605*, *606*, *607*, *608*, *609*, *610*, *611*, *612*, *615*; 232, 388, 389, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 420, 421, 423, 432, 433, 434

Ментер *436*
Меншуткин Б. *603*
Меншуткин Н. *605*; 423
Менье (Meunier) *71*
Метцнер *362*, *367*
Миллер (Miller) *616*, *617*, *618*, *619*
Миллон (Millon) *649*
Милльс (Mills) *217*, *272*, *320*
Митчерлих, Мичерлих (Mitscherlich) *83*, *175*, *275*, *278*, *309*, *616*, *617*, *620*, *650*, *653*, *658*, *662*; 13, 14, 25, 29, 31, 61, 62, 335, 339
Мичель (Mitschell) 416
Моберг (Moberg) *650*
Мозандер (Mosander) *148*, *196*, *650*; 289, 290, 399
Момэнэ (Maumené) *647*, *648*, *649*, *650*
Монд (Mond) 147
Морво де (Morveau de) *654*
Мортимер (Mortimer) *657*
Мос, Моос (Mohs) *616*, *617*, *618*, *619*, *656*, *657*, *658*, *659*; 58
Муассан (Moissan) *313*
Мульдер (Mulder) *648*, *649*
Мутман (Muthmann) 420
Мушенбрэк (Muschenbroeck) *653*, *654*, *655*, *656*, *657*

Надеждин *328*
Назини (Nasini) *496*
Натансон *661*
Наттерер *508*
Науман (Naumann) *616*, *617*, *618*, *619*, *620*, *634*; 26, 31, 162
Невилль (Neville) *331*
Нернст (Nernst) *307*
Никклес (Nicklès) *311*; 20, 23, 24, 26, 29, 55, 56, 62, 145
Нильсон (Nilson) *203*, *204*, *205*, *226*, *228*, *263*, *267*, *295*, *304*, *324*, *351*, *412*, *413*, *426*, *431*, *432*, *486*; 273, 270, 371, 374, 375, 376, 378, 381, 393, 395, 397, 398, 399
Норденшильд (Nordenskjöld) *195*, *659*
Норлин (Norlin) *647*
Нортон (Norton) 375, 395
Ньюландс (Newlands) *213*, *259*, *323*, *404*, *405*; 384
Ньютон (Newton) *215*, *223*, *326*, *424*, *473*, *475*, *476*, *483*, *499*, *530*, *532*, *534*, *538*, *539*, *547*, *552*, *553*, *554*, *556*, *557*, *558*, *562*, *566*, *573*, *592*, *599*, *604*, *615*; 229, 384, 401, 425, 427, 428, 429

Одлинг (Odling) *30*, *106*, *387*, *388*
Озанн (Osann) *658*
Ольшевский (Olschevsky) *453*, *457*, *458*, *463*, *469*
Оствальд (Ostwald) 145, 418, 419
Отто (Otto) *653*; 15, 16, 18, 24
Оффре *350*

Парвилль (Parville) *444*
Паридж (Pahridge) *413*
Пастер (Pasteur) 20, 21, 22, 62
Пелиго (Peligot) *71*, *265*, *448*, *650*, *656*; 238, 296, 309, 422
Пеллини (Pellini) *436*
Пелопидас *222*, *223*, *322*; 383, 432
Пелуз (Pelouze) *647*, *648*, *649*, *650*
Пель *524*
Персо (Persoz) *637*; 49, 52, 361
Персон (Person) *334*, *654*, *656*, *658*
Петерсон (Peterson) *204*, *207*, *228*, *267*, *304*, *314*, *411*, *412*, *413*, *426*, *431*, *432*; 375
Пети — см. Пти
Петтенкофер (Pettenkofer) *15*, *106*, *211*, *213*, *314*, *321*, *322*, *387*, *485*
Пешар *233*

Пфорден (Pferden) *413*
Писаржевский *313*
Пикте (Pictet) *328*, *350*
Пифагор *571*
Пиччини (Piccini) *233*, *260*, *271*, *313*, *314*, *491*; 392, 402
Плаатс ван дер — см. Ван дер Плаатс
Планк *418*, *419*
Платнер (Plattner) *653*
Платон *558*
Плейфер (Playfair) *334*, *637*, *652*, *653*, *654*, *655*, *656*, *657*, *658*; 361
Поггендорф (Poggendorff) *24*, *374*, *659*, *660*, *668*
Полюта *298*
Помаред (Paumarede) *653*
Попп (Popp) *142*, *148*
Потылицын *297*, *392*, *400*, *492*; 355
Праут, Проут, Прут (Prout) *157*, *158*, *219*, *220*, *402*, *410*, *451*, *452*, *567*, *606*; 241, 242, 243, 274, 303
Прево (Preveau) 422
Пристли, Пристлей (Pristley) *219*
Провостэ де ла (De la Provostaye) 54
Прокофьев 432, 433
Прост (Prost) 420
Прут, Проут — см. Праут
Пти, Пети (Petit) *43*, *653*, *655*, *656*; 159, 160, 170, 171, 174, 175, 178, 261, 361
Пуассон (Poisson) *601*
Пуйэ (Pouillet) *653*, *654*, *657*
Пулье *504*, *602*
Пфорден ван дер (Pforden van der)
Пьерр (Pierre) *229*, *650*, *660*

Рамаж, Рамаге (Ramage) 330
Рамзай, Рамсей (Ramsay) *220*, *250*, *263*, *315*, *420*, *447*, *456*, *457*, *458*, *459*, *460*, *461*, *462*, *463*, *464*, *465*, *466*, *467*, *468*, *469*, *470*, *474*, *482*, *488*, *492*, *499*, *518*, *519*, *520*, *522*, *527*, *528*; 390, 402, 409
Раммельсберг (Rammelsberg) *62*, *72*, *141*, *142*, *147*, *185*, *186*, *187*, *188*, *189*, *190*, *191*, *192*, *193*, *194*, *195*, *196*, *197*, *200*, *229*, *314*, *323*, *393*, *523*, *607*, *608*, *617*, *618*, *620*, *632*, *653*; 14, 18, 25, 26, 27, 28, 31, 32, 38, 375
Ранцев *320*, *438*
Ратке (Ratke) 108, 109
Раусон (Rawson) *412*
Рауль (Raoult) *77*, *113*; 152, 418
Редтенбахер (Redtenbacher) *650*
Рейнольдс (Reynolds) *319*, *320*
Рейх *429*; 231, 417
Рейхенштейн (Reichenstein) *658*
Релей — см. Рэлей
Рентген (Röntgen) *447*
Реньо (Regnault) *30*, *104*, *139*, *655*, *665*; 71, 159, 160, 165, 298
Рессель 428
Риво (Rivot) *217*, *647*
Ридберг (Ridberg) *230*, *272*, *320*, *322*, *330*; 274, 275, 276, 433
Рихардс (Richards) *329*, *411*
Рихте (Richte) *657*
Рихтер (Richter) *429*; 34
Рихтер В. *386*, *400*, *403*, *653*, *654*
Рпш (Riche) *330*, *331*
Робертс (Roberts) *481*
Роговский *498*
Розе Генрих (Rose) *83*, *104*, *128*, *155*, *185*, *229*, *309*, *437*, *534*, *649*, *650*; 14, 20, 114, 121, 124, 125, 335
Розе Густав (Rose) *616*, *617*, *619*, *620*, *655*; 25, 26, 55, 58
Розенгейм (Rosenheim) *268*
Розебум (Roozeboom) 307, 419
Розенблат (Rosenblatt) 144
Ройе *38*; 207
Роланд (Rolland) *496*

Роско (Roscoe) *122*, *128*, *200*, *213*, *229*, *260*, *266*, *314*, *315*, *323*, *393*, *401*, *409*, *412*, *523*, *661*; 381, 426
Ротоф (Rothoff) *648*
Рудберг (Rudberg) *654*, *655*, *656*, *657*; 103
Рутерфорд, Резерфорд (Rutherford) *524*, *526*, *527*
Рэлей (Rayleigh) *250*, *263*, *411*, *413*, *447*, *456*, *457*, *458*, *459*, *460*, *461*, *462*, *463*, *464*, *465*, *466*, *467*, *468*, *470*, *482*; 390
Рудорф (Rudorff) 412, 413

Савич *661*
Савченко *30*, *387*
Сак (Sacc) *649*
Сальвадори (Salvadori) *496*
Сапожников *588*
Сванберг (Svanberg) *646*, *647*, *648*, *649*
Сементини (Sementini) *652*
Сенармон (Sénarmont) *616*, *617*, *619*; 90
Сент-Клер-Девилль — см. Девилль Сент-Клер
Сефштрем (Sefström) *649*
Сидота *523*
Сикинген (Sickingen) *656*
Силлиман (Silliman) 27
Скакши (Scacchi) 27
Смитон (Smeaton) *653*, *654*, *655*, *657*
Содди (Soddy) *524*, *527*
Соколов *15*, *616*, *617*, *618*, *619*, *620*
Сократ *558*
Сорби (Sorby) *659*
Сорэ *87*; 371, 395
Спринг (Spring) *271*, *573*; 420
Стас (Stas) *157*, *159*, *219*, *269*, *358*, *363*, *367*, *410*, *412*, *413*, *451*, *452*, *492*, *650*; 243, 276, 303
Стоней (Stoney) *498*
Струве (Struve) *380*, *647*, *649*; 26

Тарханов *479*, *685*
Тассэрт (Tassaërt) *653*
Тенар (Thénard) *652*, *656*, *657*; 10
Теннант (Tennant) *380*
Теплов *573*
Тиферо (Tiffereau) *444*
Тищенко 416
Томсен (Thomsen) *310*, *345*, *351*, *358*, *555*; 141, 145, 337, 414
Томсон В., Кельвин (Thomson W.) *473*, *566*, *600*, *601*, *654*; 269
Томсон Дж. (Thomson J.) *600*; 27
Торпе (Thorpe) *229*, *230*, *260*, *314*, *315*, *324*, *411*, *412*, *437*; 381
Траверс (Travers) *482*, *488*, *519*
Траугтон (Troughton) *653*, *655*, *656*
Тролле (Trolle) 14
Тупути (Tuputi) *653*
Турнер (Turner) *646*, *647*, *649*, *657*
Турт (Tourte) *653*
Тютчев 71

Уолластон — см. Волластон
Услар (Uslar) *657*

Фавр (Favre) *650*; 413, 414
Фарадей (Faraday) *236*, *299*, *529*, *572*, *660*; 427, 428, 429
Фейрли (Fairly) *234*
Фелич *638*
Физо (Fiseau) *327*
Филель (Filhöl) *647*
Финсон (Finson) 386
Фиттика (Fittica) *586*
Флавицкий *217*, *272*, *320*; 393
Флейтман (Fleitmann) *83*
Фонтенель (Fontenelle) *658*
Франкенгейм (Frankenheim) *309*, *620*, *628*, *658*; 25, 60, 335
Франкланд (Frankland) *162*, *544*, *551*, *654*, *670*, *686*; 317, 426, 428
Фреми (Fremy) *122*, *161*, *177*; 117, 122, 123, 183

Фридель (Friedel) *82*, *167*, *326*; 181, 186
Фрицше, Фритцше, Фричше *380*; 125
Фромэн (Froment) *656*
Фукс (Fuchs) 9, 12, 13

Хартлей — см. Гартли
Харкнесс (Harcness) *496*
Хидениус (Chydenius) *72*, *144*, *185*, *228*, *370*
Хирн (Hirn) 160, 178
Хоглунд *393*
Христиансен (Christiansen) *412*
Хрущев 386

Цельнер (Zellner) *220*; 245, 246
Циамициан — см. Чиамичиан
Циммерман (Zimmermann) *229*, *260*, *266*, *314*, *323*, *412*, *413*, *523*
Циппе (Zippe) 20
Цшише, Цише (Tschiesche) *141*, *142*, *147*, *186*, *187*, *188*, *195*

Чиамичиан (Ciamician) *231*, *438*; 392
Чикашидж (Chikashige) *436*
Чилдрен (Children) *654*, *656*
Чичерин *217*, *218*, *272*, *320*; 383, 433, 435
Чуднович (Czudnowicz) *72*, *141*
Чулок (Tschulok) *419*

Шабус (Schabus) 56
Шанкуртуа де (Chancourtois de) *213*, *259*, *319*, *323*; 384
Шарпи *331*
Шафгоч (Schaffgotsch) *658*; 25, 30, 31
Шеле, Шееле (Scheele) *219*
Шенбейн, Шенебейн (Schönbein) *543*; 52
Шене (Schöne) *233*; 392
Шенрок *320*
Шерер (Scheerer) *310*, *311*, *620*, *626*, *648*, *657*, *658*; 11, 28, 31, 32, 33, 34, 336, 339
Шипорд (Shephord) *331*
Шифф (Schiff) 110
Шишков *661*, *686*; 156
Шмидт (Schmidt) 160, 178
Шнейдер (Schneider) *413*, *647*, *649*
Шоу (Shaw) 412
Шредер, Шродер (Schröder) *334*, *636*, *637*, *638*; 15, 17, 49, 52, 66, 80, 88, 361
Шреттер (Schrötter) *622*, *649*, *650*, *658*
Штедлер (Schtedler) 48
Штейнер (Steiner) *362*, *367*, *436*
Штреккер (Strecker) *106*, *212*, *213*, *650*, *661*
Штромейер (Stromeyer) *647*, *657*; 28, 34
Шульце (Schulze) *655*; 420
Шухардт *64*, *65*, *144*
Шюлер (Schüler) 44
Шютценбергер (Schützenberger) 177

Щербачев 420

Эбельман (Ebelmen) *622*, *623*, *650*
Эдрон (Edron) 396
Эйлер (Euler) *602*
Эймбродт *334*, *637*, *647*; 361
Экеберг (Ekberg) *149*
Эльстер (Elester) *526*
Эмменс (Emmens) *238*, *439*, *440*, *441*, *442*, *443*, *444*, *445*, *446*, *448*, *478*, *586*
Энгельгардт 71
Эндрюс (Andrews) *647*
Эпикур *415*, *558*
Эрдман (Erdmann) *319*, *413*, *646*, *647*, *648*, *649*, *650*, *657*, *668*
Эри (Ery) 410
Эрленмейер (Erlenmeyer) 107
Эррера (Errera) *299*, *315*, *327*, *491*

Юле — см. Джауль
Юр (Ure) 103
Юнг (Young) *316*, *412*, *496*

Ярковский *473*

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

*Фотокопии **

Стр.

16. Черновые вычисления атомных объемов элементов будущих I, II и III групп и семейства железа (лето 1869 г.) 50
17. Черновые вычисления атомных объемов элементов будущих VII, VI, V и IV групп и семейства платины (лето 1869 г.) 51
18. Автограф наброска общего ряда элементов с атомными объемами, расположенных по величине атомного веса (1869 г.) 57
19. Ряды элементов с гидратами их окислов (1870—1871 гг.) 111
20. Замечания о «соединениях с кристаллизационною водою» (1871 г.) 118
21. Сопоставление «соединений с кристаллизационною водою» и комплексных соединений (1871 г.) 119
22. Таблицы элементов «по атомным весам» и «с их удельными объемами» из литографированного издания лекций Д. И. Менделеева по химии (1870/71 г.) 211
23. Автограф «длинной» таблицы элементов с исправленными атомными весами (осень 1870 г.) 213
24. Автограф таблицы элементов «Объемы металлов с исправленными атомными объемами» (осень 1870 г.) 215
25. Естественная система элементов из литографированного издания лекций Д. И. Менделеева по химии (1870/71 г.) 218
26. Автограф «короткой» таблицы элементов с группой VIII (конец 1870 г.) 221
27. Автограф наброска «поля-блока» в середине больших периодов длинной таблицы 225
28. Автограф Д. И. Менделеева на заглавной странице рабочего дневника, содержащего программы публичных лекций (1870 — 1871 гг.) 227
29. «Естественная система элементов» с авторской правкой в части редкоземельных элементов и «эфира» (1871 г.) 301
30. Факсимиле письма Д. И. Менделеева собранию русских химиков (февраль 1896 г.) 425
31. Таблица движения разностей атомных весов у элементов, расположенных по периодической системе элементов (январь 1871 г.) 435

Портреты

Д. И. Менделеев. 1889 г. Портрет, напечатанный в английском журнале 15/27 июня 1889 г. 424

* Начало списка фотокопий см. на *стр. 826* в основном томе.

Д. И. Менделеев. 1855 г. 662
Д. И. Менделеев. 1869 г. 666
Д. И. Менделеев. 1881 г. 672
«Укрепители периодического закона». 1886 г. 676
Автографы дарственных надписей, сделанных К. Винклером, Лекок де-Буабодраном, Б. Браунером и Л. Нильсоном, и автограф записей Д. И. Менделеева 677
Расшифровка автографов 677
Д. И. Менделеев. 1900 г. 678

СОДЕРЖАНИЕ

ДОБАВЛЕНИЯ

Дополнительная часть

Стр.

K. {Дополнения из работ, послуживших подготовкой к открытию периодического закона} (1855—1863 гг.) 9
1k. Изоморфизм и гомеоморфизм {реферат диссертации} 9
2k. Извлечение из неопубликованной части диссертации «Удельные объемы» 42
3k. Извлечение из статьи «Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений» 94
4к. Извлечение из второго издания книги «Органическая химия» 97
L {Из работ о неопределенных и молекулярных соединениях в связи с периодическим законом} (1864—1887 гг.) 103
1l. Извлечение из докторской диссертации «Рассуждение о соединении спирта с водою» 103
2l. О некоторых так называемых молекулярных соединениях 106
3l. Извлечение из книги «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры» 126
4l. Извлечение из книги «Исследование водных растворов по удельному весу» 129
5l. По поводу открытия азотистоводородной кислоты N^3H . . . 147
M. {Из работ о теплоемкости и полимеризации в связи с периодическим законом} (1869—1871 гг.) 159
1m. «О законе теплоемкости и о сложности угольной частицы» 159
Извлечение из реферата «О вычислении теплоемкости химических соединений» 178
2m. «О полимеризации и минеральных веществах» 181
N. {Фрагменты из лекционных курсов по химии и программы публичных лекций} (1867—1887 гг.) 195
1n. {Фрагменты из лекций по общей химии 1867/68 г. (?)} . . . 195
2n. Фрагменты из «Лекций органической химии». 1868 г. . . . 202

3n. {Фрагменты из лекций по химии 1870/71 г.} 207
4n. {Программы публичных лекций по химии и геохимии и извлечения из работ, связанных с ними} 223
5n. Фрагменты из курса теоретической химии «Растворы», читанного в 1873/74 г. 232
6n. Фрагменты из «Лекций теоретической химии» 1886/87 г. . . . 235
O. Дополнительные фрагменты из первого издания «Основ химии» (1868—1871 гг.) 278
1o. {Общий список элементов («простых тел») без указания атомных весов} 278
2o. {Первоначальная схема расположения элементов по атомности} 283
3o. {Сообщение об открытии системы элементов} 286
4o. О редкоземельных металлах и об атомном весе урана} . . . 288
5o. {Химическое миросозерцание и изучение химии} 299
P. Фрагменты из второго издания «Основ химии» (1873 г.) 303
1p. {О формах соединений, о превращаемости элементов и о законе замещения} 303
2p. {Об атомных весах урана и индия} 307
3p. {О предсказании экасилиция, об изоморфизме и об атомном весе церитов и гадолинитов} 312
4p. {О законах химии} 315
Q. Фрагменты из третьего издания «Основ химии» (1877 г.) 318
1q. {Об утверждении периодического закона. Новый список элементов} 318
2q. {Новая глава, впервые посвященная специально периодическому закону} 327
3q. {Открытие галлия. Об элементах редких земель и VIII группы} 364
R. Фрагменты из четвертого издания «Основ химии» (1881—1882 гг.) 370
1r. {О новом подтверждении периодического закона и о неразложимости химических элементов} 370
2r. {Открытие скандия. Об элементах редких земель} 373
3r. {Об атомных весах платины, иридия и осмия} 380
S. Фрагменты из пятого, шестого, седьмого и восьмого изданий «Основ химии» (1889—1906 гг.) 381
1s. {Открытие германия}. Из пятого издания «Основ химии» 381
2s. {Открытие аргона и гелия}. Из шестого издания «Основ химии» 388
3s. {Открытие электрона и радиоактивных элементов}. Из седьмого издания «Основ химии» 400

4s. {Общий взгляд на химические элементы} Из восьмого издания «Основ химии». 403
T. {Сообщения о составе водных растворов и о силах, действующих в веществе} (1868—1890 гг.) 411
1t. {Рефераты о составе водных растворов} 411
2t {Заметки и рефераты сообщений о характере сил, действующих в веществе} 417
U. {Из выступлений по поводу истории открытия, признания и разработки периодического закона} (1883—1895 гг.) 423
1u. {Материалы к истории открытия периодического закона} 423
2u. {Материалы к истории признания периодического закона} 424
3u. {Материалы к истории разработки периодического закона} 433

ПРИЛОЖЕНИЯ

От редактора-составителя 439
Дополнительные комментарии к основным статьям 446
Дополнительные комментарии к добавлениям в основном томе 499
Примечания и комментарии к добавлениям в дополнительном томе 585
Хронологический перечень работ Д. И. Менделеева, имеющих отношение к открытию и разработке периодического закона 651
Общая схема работ Д. И. Менделеева, имеющих отношение к открытию и разработке периодического закона 654
Комментарии к «Хронологическому перечню» и «Общей схеме» работ Д. И. Менделеева 657
Библиографическая справка о сборниках трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону 683
Список неопубликованных лекций Д. И. Менделеева по химии . . . 690
Список устарелых терминов и символов 692
Список сокращенных названий и обозначений 694
Именной указатель (к обоим томам) 696
Список иллюстраций 707

Дмитрий Иванович Менделеев

Периодический закон

Дополнительные материалы

Утверждено к печати
Редколлегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР

*

Редактор издательства *Д. Н. Трифонов*
Технический редактор *Н. Д. Новичкова*

РИСО АН СССР № 1-136В Сдано в набор 4/I 1960 г.
Подписано к печати 14/XI 1960 г. Формат $70 \times 92^{1}/_{16}$.
Печ. л. 44,5+7 вкл. = 52,55 усл. печ. л. + 7 вкл.
Уч.-издат. л. 40,6 + 7 вклеек.
Тираж 4000 экз. Изд. № 2998. Тип. зак. № 742.

Цена 31 руб., с 1/I 1961 г. 3 руб. 10 коп.

*

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

1-я тип. Издательства АН СССР
Ленинград, В-34, 9 линия, 12

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН



